

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-55177

(P2003-55177A)

(43) 公開日 平成15年2月26日 (2003.2.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース(参考)

A 6 1 K 7/13  
7/00

A 6 1 K 7/13  
7/00

4 C 0 8 3  
C

審査請求 有 請求項の数43 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2002-220498(P2002-220498)

(22) 出願日 平成14年7月29日(2002.7.29)

(31) 優先権主張番号 0 1 1 0 1 1 6

(32) 優先日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 391023932

ロレアル

LOREAL

フランス国パリ, リュ ロワイヤル 14

(72) 発明者 バトリシア ヴュアリエ

フランス国 92300 ルヴァロア ベレ,

リュ マリウス オーファン 104

(72) 発明者 ジャン-マリー ミルカン

フランス国 94100 サン-モール デ

フォース, リュ ガリバルディ 144

(74) 代理人 100109726

弁理士 園田 吉隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコール及び特定のポリオールを含むケラチン繊維の酸化

(57) 【要約】 染色用組成物

【課題】 強くて有色(明るい)の着色と、化学的要因(シャンプー、パーマメントウェーブ処理製品)又は天然的要因(光、発汗)に対する良好な堅牢性を与える、ケラチン繊維の染色用組成物を提供する。

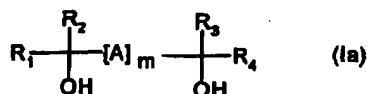
【解決手段】 染色に適した媒体中に、グリセロールと少なくとも1つの脂肪鎖を有するカチオン性合成増粘ポリマーを含まず、少なくとも1種の酸化染料と、少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコール及び少なくとも1種の特定のポリオールを含有する酸化染色用組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染色に適した媒体中に、少なくとも1種の酸化染料を含有する、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より詳細には毛髪の酸化染色用組成物において、

— (a) 少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコールと以下の式 (I a) :

【化1】

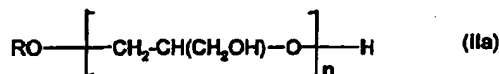


{上式中:  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は互いに独立して、水素原子、 $C_1-C_6$ のアルキル基又は $C_1-C_6$ のモノ-又はポリヒドロキシアルキル基を示し; Aは、1~18の範囲の数「n」の炭素原子を含み、場合によっては0~9の範囲の数「z」の酸素原子で中断されている直鎖状又は分枝状のアルキレン基を示し; mは0又は1を示し; A基と置換基 $R_1 \sim R_4$ の全てとの両方に含まれる炭素原子の総数が、2以上であると理解される}の少なくとも1種のポリオールを含有し、ポリオールの分子量が: mが0に等しいか、又はmとnが1に等しい場合、またmが1に等しくAが直鎖であり、nが2に等しくzが0に等しい場合には、95~500、nが2以上である場合、またmが1に等しくnが2に等しくzが0以外である場合には、140~500、mが1に等しくnが1又は2以外でzが0に等しい場合、又はmが1に等しくAが分枝であり、nが2に等しくzが0に等しい場合には、90~500の範囲であり、

— (b) グリセロールと、少なくとも1つの脂肪鎖を含むカチオン性合成増粘ポリマーとを含まないことを特徴とする組成物。

【請求項2】 モノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコールが、次の式 (I I a) :

【化2】



{上式中: Rは8~40の炭素原子を含む飽和又は不飽和で、直鎖状もしくは分枝状の基を示し、nは1~30の範囲の数を示す} のものであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 式 (I I a) において、Rが10~30の炭素原子を含むことを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 式 (I I a) において、nが1~10の範囲の数であることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項5】 モノ-又はポリグリセロール化脂肪アル

コールが、組成物の全重量に対して0.01~30重量%、好ましくは0.05~20重量%、より好ましくは0.1%~15%を占めることを特徴とする請求項1ないし4の何れか1項に記載の組成物。

【請求項6】 ポリオールが、 $m=1$ 及び $R_1 \sim R_4$ がそれぞれ独立して水素原子又は $C_1-C_6$ アルキル基を示す式 (I a) の化合物であることを特徴とする請求項1ないし5の何れか1項に記載の組成物。

【請求項7】 式 (I a) のポリオールが、ポリエチレングリコールであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項8】 式 (I a) のポリオールが、200未満の分子量を有することを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項9】 式 (I a) のポリオールが、3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール (2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール)、イソブレングリコール (3-メチル-1,3-ブタンジオール) 及びヘキシレングリコール (2-メチル-2,4-ペンタンジオール) から選択されることを特徴とする請求項8に記載の組成物。

【請求項10】 式 (I a) のポリオールが、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール及び3-メチル-1,5-ペンタンジオールから選択されることを特徴とする請求項9に記載の組成物。

【請求項11】 式 (I a) のポリオールが、組成物の全重量に対して0.1%~40%、好ましくは0.5%~30%、より好ましくは1%~20%を占めることを特徴とする請求項1ないし10の何れか1項に記載の組成物。

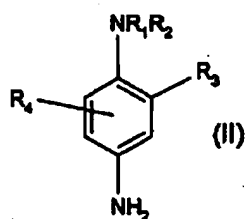
【請求項12】 酸化染料が、酸化ベース及びカップラーから選択されることを特徴とする請求項1ないし11の何れか1項に記載の組成物。

【請求項13】 少なくとも1つの酸化ベースを含有することを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項14】 酸化ベースが、オルト-及びパラ-フェニレンジアミン類、複ベース類、オルト-及びパラ-アミノフェノール類及び複素環ベース類、及びこれらの化合物の酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項12又は13に記載の組成物。

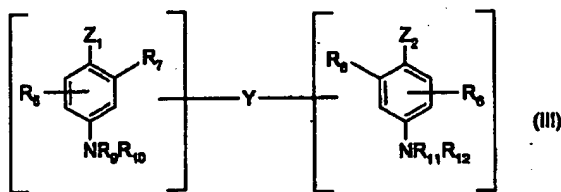
【請求項15】 パラ-フェニレンジアミン類が、次の式 (I I) :

【化3】



[上式中： $R_1$ は、水素原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $(C_1-C_4)$ アルコキシ $(C_1-C_4)$ アルキル基、又は窒素含有、フェニル又は4'-アミノフェニル基で置換された $C_1-C_4$ アルキル基を表し； $R_2$ は、水素原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $(C_1-C_4)$ アルコキシ $(C_1-C_4)$ アルキル基又は窒素含有基で置換された $C_1-C_4$ アルキル基を表し； $R_3$ 及び $R_4$ は、それらが担持されている窒素原子と共に、一又は複数のアルキル、ヒドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよい5-又は6員の窒素複素環を形成可能であり； $R_3$ は、水素原子、塩素原子等のハロゲン原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、スルホ基、カルボキシ基、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_1-C_4$ ヒドロキシアルコキシ基、アセチルアミノ $(C_1-C_4)$ アルコキシ基、メシルアミノ $(C_1-C_4)$ アルコキシ基又はカルバモイルアミノ $(C_1-C_4)$ アルコキシ基を表し； $R_4$ は、水素原子、ハロゲン原子又は $C_1-C_4$ アルキル基を表す]の化合物から選択されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項16】 複ベース類が、以下の構造(III)：  
[化4]



[上式中：

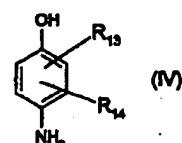
- $Z_1$ 及び $Z_2$ は、同一でも異なってもよく、結合手 $Y$ 又は $C_1-C_4$ アルキル基で置換されうるヒドロキシル又は $-NH_2$ 基を表し；
- 結合手 $Y$ は、一又は複数のヒドロキシル又は $C_1-C_6$ アルコキシ基で置換されていてもよく、一又は複数のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄又は窒素原子及び／又は一又は複数の窒素含有基が挿入されるか又はこれを末端に有していてもよい、1~14の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキレン鎖を表し；
- $R_5$ 及び $R_6$ は、水素又はハロゲン原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル基、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル基、 $C_1-C_4$ アミノアルキル基又は結合手 $Y$ を表し；

—  $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、結合手 $Y$ 又は $C_1-C_4$ アルキル基を表し；式(III)の化合物が一分子当り単一の結合手 $Y$ のみを有すると理解される)の化合物から選択されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項17】 窒素含有基が、アミノ、モノ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ、ジ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ、トリ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ、モノヒドロキシ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基から選択されることを特徴とする請求項15又は16に記載の組成物。

【請求項18】 パラ-アミノフェノール類が、次の構造(IV)：

[化5]



[上式中： $R_{13}$ は、水素原子、フッ素等のハロゲン原子、又は $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル、 $(C_1-C_4)$ アルコキシ $(C_1-C_4)$ アルキル、 $C_1-C_4$ アミノアルキル又はヒドロキシ $(C_1-C_4)$ アルキルアミノ $(C_1-C_4)$ アルキル基を表し、 $R_{14}$ は、水素原子、フッ素等のハロゲン原子、又は $C_1-C_4$ アルキル、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアルキル、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアルキル、 $C_1-C_4$ アミノアルキル、 $C_1-C_4$ シアノアルキル又は $(C_1-C_4)$ アルコキシ $(C_1-C_4)$ アルキル基を表す]の化合物から選択されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項19】 複素環ベース類が、ピリジン誘導体、ピラゾロピリミジン類を含むピリミジン誘導体、及びピラゾール誘導体から選択されることを特徴とする請求項14に記載の組成物。

【請求項20】 酸化ベースが、組成物の全重量に対して0.0005重量%~12重量%、0.005重量%~8重量%の濃度の範囲で存在することを特徴とする請求項12ないし19の何れか1項に記載の組成物。

【請求項21】 カップラーが、メタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類、メタ-ジフェノール類及び複素環カップラー類、及びこれらの化合物の酸付加塩類から選択されることを特徴とする請求項12に記載の組成物。

【請求項22】 カップラーが、組成物の全重量に対して、0.0001重量%~10重量%、好ましくは約0.005重量%~5重量%の濃度の範囲で存在することを特徴とする請求項12又は21に記載の組成物。

【請求項23】 酸化ベース及びカップラーの酸付加塩類が、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩

類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択されることを特徴とする請求項14又は21に記載の組成物。

【請求項24】 直接染料をさらに含有することを特徴とする請求項1ないし23の何れか1項に記載の組成物。

【請求項25】 少なくとも1種の還元剤を、組成物の全重量に対して0.05重量%～3重量%の範囲の量でさらに含有することを特徴とする請求項1ないし24の何れか1項に記載の組成物。

【請求項26】 一又は複数の更なる脂肪アルコールを含有することを特徴とする請求項1ないし25の何れか1項に記載の組成物。

【請求項27】 脂肪アルコール(類)が、組成物の全重量に対して0.001重量%～20重量%を占めることを特徴とする請求項26に記載の組成物。

【請求項28】 ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の酸化染色のための使用準備が整った組成物であって、請求項1ないし27の何れか1項に記載されるような組成物(A)と、少なくとも1種の酸化剤を含有する組成物(B)を混合することにより得られることを特徴とする組成物。

【請求項29】 酸化剤が、過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩又はフェリシアン化物、過酸塩、適切な場合にはそれぞれの供与体又は補因子の存在下でのラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び二電子オキシドレダクターゼ等の酸化還元酵素から選択されることを特徴とする請求項28に記載の組成物。

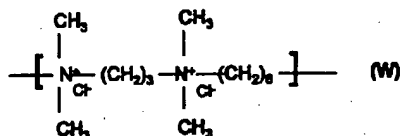
【請求項30】 酸化剤が、過酸化水素であることを特徴とする請求項29に記載の組成物。

【請求項31】 酸化剤が、1～40容量の範囲の力価を有する過酸化水素水溶液であることを特徴とする請求項30に記載の組成物。

【請求項32】 4～12の範囲のpHを有することを特徴とする請求項1ないし31の何れか1項に記載の組成物。

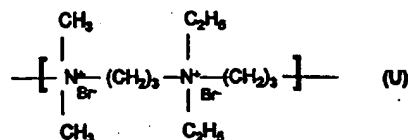
【請求項33】 組成物(A)及び/又は組成物(B)が、少なくとも1種のカチオン性又は両性ポリマーを含有していることを特徴とする請求項1ないし28及び請求項32の何れか1項に記載の組成物。

【請求項34】 カチオン性ポリマーが、次の式(W)：  
【化6】



に相当する繰り返し単位からなるポリ第4級アンモニウムであることを特徴とする請求項33に記載の組成物。

【請求項35】 カチオン性ポリマーが、次の式(U)：  
【化7】



に相当する繰り返し単位からなるポリ第4級アンモニウムであることを特徴とする請求項33に記載の組成物。

【請求項36】 両性ポリマーが、少なくとも1種のアクリル酸及びジメチルジアリルアンモニウム塩をモノマーとして含むコポリマーであることを特徴とする請求項33に記載の組成物。

【請求項37】 カチオン性又は両性ポリマーが、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%、好ましくは0.05重量%～5重量%、さらに好ましくは0.1重量%～3重量%であることを特徴とする請求項33ないし36の何れか1項に記載の組成物。

【請求項38】 組成物(A)及び/又は組成物(B)が、アニオン性、カチオン性、非イオン性及び両性界面活性剤から選択される少なくとも1種の更なる界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1ないし28及び請求項32の何れか1項に記載の組成物。

【請求項39】 更なる界面活性剤が、組成物の全重量に対して0.01%～40%、好ましくは0.1%～30%であることを特徴とする請求項38に記載の組成物。

【請求項40】 組成物(A)及び/又は組成物(B)が、セルロース誘導体、グアー誘導体、微生物由来のガム、脂肪鎖を含まない合成増粘剤及び脂肪鎖を有する非イオン性、アニオン性又は両性の性質の合成増粘剤から選択される増粘剤を含有することを特徴とする請求項1ないし28及び請求項32の何れか1項に記載の組成物。

【請求項41】 増粘ポリマーが、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%、好ましくは0.1重量%～5重量%の割合であることを特徴とする請求項40に記載の組成物。

【請求項42】 ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より詳細には毛髪の染色方法であって、請求項1ないし27及び32ないし41の何れか1項に記載のような染色組成物(A)をケラチン繊維に塗布し、少なくとも1種の酸化剤を含む組成物(B)を用いてアルカリ性、中性又は酸性で発色を行わしめることからなり、前記組成物(B)が請求項28ないし41の何れか1項に記載され、丁度使用時に組成物(A)に加えるか、中間のすすぎを行わないで連続して塗布されることを特徴とする方法。

【請求項43】 請求項1ないし27及び32ないし41の何れか1項に記載のような組成物(A)を含む区画と、酸化剤を含有し、請求項28ないし41の何れか1項に記載されるような組成物(B)を含む他の区画の、

少なくとも2つの区画を含んでなることを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より詳細には毛髪の酸化染色のための多区画染色具又は「キット」。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、染色に適した媒体中に、グリセロールを含有せず、少なくとも1つの脂肪鎖を有するカチオン性合成増粘ポリマーを含有しない、少なくとも1種の酸化染料と、少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコール及び少なくとも1種の特定のポリオールを含有する、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より詳細には毛髪の酸化染色用組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】ケラチン繊維、特にヒトの毛髪を、一般に「酸化ベース(oxidation bases)」として知られている酸化染料先駆物質、特に、オルト-又はパラ-フェニレンジアミン類、オルト-又はパラ-アミノフェノール類及び複素環ベースを含む染色組成物で染色することが知られている。酸化染料先駆物質は、最初は無色かわずかに着色しており、酸化剤の存在下で毛髪へのその染色力を生じ、着色した化合物を生成する化合物である。これらの着色した化合物の生成は、「酸化ベース」のそれ自身との酸化縮合か、酸化染色に使用される染色組成物に一般に存在し、より詳細にはメタ-フェニレンジアミン類、メタ-アミノフェノール類及びメタ-ジフェノール類、及びある種の複素環化合物に代表される調色剤又は「カップラー」との「酸化ベース」の酸化縮合の結果として生じる。

【0003】一方では「酸化ベース」からなり、他方では「カップラー」からなる様々な使用分子により、非常に広範囲の色彩を得ることが可能になる。これらの酸化ベースとこれらのカップラーは、酸化剤との混合の後にケラチン繊維に適用するための媒体中に処方される。これらの媒体は、一般に水溶性で、通常は一又は複数の界面活性剤、特に非イオン性界面活性剤を含み、場合によっては一又は複数の溶媒と混合される。しかしながら、本出願人は、上記の方法では、強さ、色彩又は持続力の点で十分に満足される色を出すことができないことを見出した。特に、本出願人は従来技術の染色組成物が増感した毛髪に、十分な強さを実現することができないことを見出した。

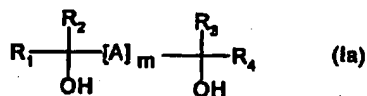
【0004】この問題から導かれる多くの調査を行い、本出願人は、染色組成物に少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコールと少なくとも1種の特定のポリオールを導入することにより、強くて有色の(明るい)着色と、化学的要因(シャンプー、パーマメントウェーブ剤等)又は天然的要因(光、発汗等)に対する良好な堅牢性を生じ、従って増感した毛髪に十分な強さを与える酸化染色組成物が得られることをここに開

示する。これらの発見が本発明の基礎を成す。

【0005】従って、本発明の第1の主題は、染色に適した媒体中に、少なくとも1種の酸化染料を含有し、さらに：

— (a) 少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコールと以下の式(Ia)：

【化8】



{上式中： $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ は互いに独立して、水素原子、 $C_1-C_6$ のアルキル基又は $C_1-C_8$ のモノ-又はポリヒドロキシルアルキル基を示し； $A$ は、1~18の範囲の数「 $n$ 」の炭素原子を含み、場合によっては0~9の範囲の数「 $z$ 」の酸素原子で中断されている直鎖状又は分枝状のアルキレン基を示し； $m$ は0又は1を示し； $A$ 基と置換基 $R_1 \sim R_4$ の全てとの両方に含まれる炭素原子の総数が、2以上であると理解される}の少なくとも1種のポリオールを含有し、ポリオールの分子量が： $m$ が0に等しいか、又は $m$ と $n$ が1に等しい場合、また $m$ が1に等しく $A$ が直鎖であり、 $n$ が2に等しく $z$ が0に等しい場合には、95~500、 $n$ が2以上である場合、また $m$ が1に等しく $n$ が2に等しく $z$ が0以外である場合には、140~500、 $m$ が1に等しく $n$ が1又は2以外で $z$ が0に等しい場合、又は $m$ が1に等しく $A$ が分枝であり、 $n$ が2に等しく $z$ が0に等しい場合には、90~500の範囲であり、

— (b) グリセロールと、少なくとも1つの脂肪鎖を含むカチオン性合成増粘ポリマーとを含まないことを特徴とする、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より詳細には毛髪の酸化染色用組成物にある。

【0006】本発明の他の主題は、染色に適した媒体中に、少なくとも1種の上記のような組成物と、少なくとも1種の酸化剤を含有する、ケラチン繊維の酸化染色のための使用準備が整った組成物に関する。本発明の目的に対して、「使用準備が整った組成物」という表現は、ケラチン繊維に即座に適用されることが意図される任意の組成物を意味し、つまりは、それは使用前にその状態で保管されていてもよいし、あるいは2又はそれ以上の組成物の即席の混合によっても得られうる。

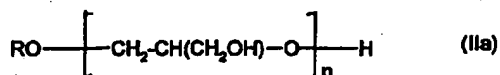
【0007】本発明はまた、染色に適した媒体中に、少なくとも1種の酸化染料を少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコール及び式(I)の少なくとも1種のポリオールと組み合わせて含み、グリセロールを含まず、少なくとも1つの脂肪鎖を含むカチオン性合成増粘剤を含まない組成物(A)をケラチン繊維に塗布し、丁度使用時に組成物(A)と混合されるか、中間のすすぎを行わないで連続して塗布される少なくとも1種の酸化剤を含む組成物(B)を用いてアルカリ性、中性又

は酸性のpHで発色を行わしめることからなる、ケラチン繊維、特に毛髪等のヒトのケラチン繊維の染色方法にも関する。

【0008】本発明の主題はまた、少なくとも1つの脂肪鎖を有するカチオン性合成増粘ポリマーとグリセロールを含まず、少なくとも1種の酸化染料、少なくとも1種のモノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコール及び式(Ia)の少なくとも1種のポリオールを含有する組成物を含む少なくとも1つの第1の区画と、酸化剤を含む第2の区画を含んでなる、ケラチン繊維、特にヒトのケラチン繊維、より詳細には毛髪の酸化染色のための多区画染色具又は「キット」にある。しかし、本発明の他の特徴、側面、主題及び利点は以下の説明と実施例を読むことにより更に明確になるであろう。

【0009】「モノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコール」という表現は、次の式(IIa)：

【化9】



〔上式中：Rは8～40の炭素原子、好ましくは10～30の炭素原子を含む飽和又は不飽和で、直鎖状もしくは分枝状の基を示し、nは1～30、好ましくは1～10の範囲の数を示す〕の任意の化合物を意味する。

【0010】この型の化合物としては、特に4モルのグリセロールを含むラウリルアルコール(INCI名：ポリグリセリル-4ラウリルエーテル)、4モルのグリセロールを含むオレイルアルコール(INCI名：ポリグリセリル-4オレイルエーテル)、2モルのグリセロールを含むオレイルアルコール(INCI名：ポリグリセリル-2オレイルエーテル)、2モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、6モルのグリセロールを含むセテアリルアルコール、6モルのグリセロールを含むオレオセチルアルコール、及び6モルのグリセロールを含むオクタデカノールを挙げることができる。

【0011】脂肪アルコールは、nの値が任意の値であることと同様に、脂肪アルコールの混合物を表してもよく、これは、幾つかの種類のグリセロール化脂肪アルコールが一市販製品中に混合物の形態で共存しうることを意味する。モノ-又はポリグリセロール化脂肪アルコールは、組成物の全重量に対して約0.01～約30%、好ましくは約0.05～約20%、より好ましくは約0.1%～約15%を占める。

【0012】式(Ia)のポリオールとして、m=0である、特にピナコール(2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール)及び1,2,3-ブタントリオールを挙げることができる。好ましい式(Ia)のポリオールとしては、式(Ia)において、m=1及びR<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>がそれぞれ独立して水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>アルキル基を示す

ものである。式(Ia)の前記の好ましいポリオールとしては、例えばCTFA表示(国際化粧品原料事典第7版)でPEG-6として知られる製品等の、ポリエチレングリコールを挙げることができる。

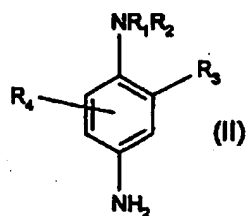
【0013】m=1、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>が、それぞれ独立して水素原子又はC<sub>1</sub>～C<sub>6</sub>のアルキル基を示し、200未満の分子量を有する、式(Ia)の一又は複数のポリオールを使用することもまた好ましい。この型のポリオールは、特に3-メチル-1,3,5-ペンタントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール(2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール)、イソブレングリコール(3-メチル-1,3-ブタンジオール)及びヘキシレングリコール(2-メチル-2,4-ペンタンジオール)から選択される。本発明において最も特に好ましいとされるものは、ヘキシレングリコール、ネオペンタングリコール及び3-メチル-1,5-ペンタンジオールである。式(Ia)のポリオールは、組成物の全重量に対して約0.1%～約40%、好ましくは約0.5%～約30%、より好ましくは約1%～約20%を占める。

【0014】本発明で使用可能な酸化染料は、酸化ベース及び/又はカップラーから選択される。好ましくは、本発明の組成物は少なくとも1種の酸化ベースを含有する。本発明において使用可能な酸化ベースは、酸化染色の分野で従来から公知のものから選択され、特に以下のオルト-及びパラ-フェニレンジアミン類、複ベース類、オルト-及びパラ-アミノフェノール類及び複素環ベース類、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0015】特に挙げることができるものは：

-(I)次の式(II)：

【化10】



〔上式中：R<sub>1</sub>は、4'-アミノフェニル基、フェニル基、窒素含有(nitrogenous)基で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、又は水素原子を表し；R<sub>2</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル基、C<sub>2</sub>～C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル基、(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>)アルキル基又は窒素含有基で置換されたC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキル基を表し；R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は、それらが担持されている窒素原子と共に、一又は複数のアルキル、ヒ

ドロキシル又はウレイド基で置換されていてもよい5-又は6員の窒素複素環を形成可能であり； $R_3$ は、水素原子、塩素原子等のハロゲン原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、スルホ基、カルボキシ基、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアシル基、 $C_1-C_4$ ヒドロキシアシル基、アセチルアミノ( $C_1-C_4$ )アルコキシ基、メシルアミノ( $C_1-C_4$ )アルコキシ基又はカルバモイルアミノ( $C_1-C_4$ )アルコキシ基を表し； $R_4$ は、水素原子、ハロゲン原子又は $C_1-C_4$ アルキル基を表す]のパラ-フェニレンジアミン類及びそれらの酸付加塩類である。

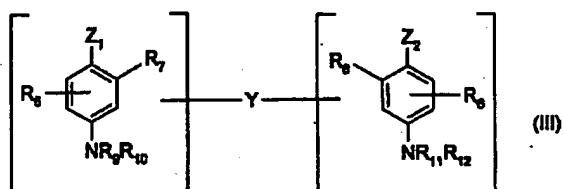
【0016】上述の式(I I)の窒素含有基としては、特にアミノ、モノ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、ジ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、トリ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、モノヒドロキシ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。上述した式(I I)のパラ-フェニレンジアミン類としては、特に、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジプロピル-パラ-フェニレンジアミン、4-アミノ-N,N-ジエチル-3-メチルアニリン、N,N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、4-N,N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルアニリン、4-N,N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)アミノ-2-クロロアニリン、2- $\beta$ -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2-フルオロ-パラ-フェニレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、N-( $\beta$ -ヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、2-ヒドロキシメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ジメチル-3-メチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-(エチル- $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン、N-( $\beta$ , $\gamma$ -ジヒドロキシプロピル)-パラ-フェニレンジアミン、N-(4'-アミノフェニル)-パラ-フェニレンジアミン、N-フェニル-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -アセチルアミノエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、N-( $\beta$ -メトキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン及び2-メチル-1-N- $\beta$ -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0017】上述した式(I I)のパラ-フェニレンジアミン類の中でも、パラ-フェニレンジアミン、パラ-トルイレンジアミン、2-イソプロピル-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -ヒドロキシエチル-パラ-フェニレンジアミン、2- $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ-パラ-フェニレンジアミン、2,6-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、

2,6-ジエチル-パラ-フェニレンジアミン、2,3-ジメチル-パラ-フェニレンジアミン、N,N-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-パラ-フェニレンジアミン及び2-クロロ-パラ-フェニレンジアミン及びそれらの酸付加塩類が特に好ましい。

【0018】-(I I)本発明において、複ベース(double bases)なる用語は、アミノ及び/又はヒドロキシル基を担持する少なくとも2つの芳香環を有する化合物を意味すると解する。本発明に係る染色組成物において酸化ベースとして使用することができる複ベース類としては、特に、以下の式(I I I)：

【化11】



【上式中：

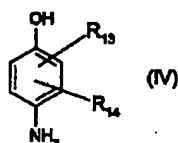
- $Z_1$ 及び $Z_2$ は、同一でも異なってもよく、結合手Y又は $C_1-C_4$ アルキル基で置換されうるヒドロキシル又は $-NH_2$ 基を表し；
- 結合手Yは、一又は複数のヒドロキシル又は $C_1-C_6$ アルコキシ基で置換されていてもよく、一又は複数のヘテロ原子、例えば酸素、硫黄又は窒素原子及び/又は一又は複数の窒素含有基が挿入されるか又はこれを末端に有していてもよい、1~14の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状のアルキレン鎖を表し；
- $R_5$ 及び $R_6$ は、水素又はハロゲン原子、 $C_1-C_4$ アルキル基、 $C_1-C_4$ モノヒドロキシアシル基、 $C_2-C_4$ ポリヒドロキシアシル基、 $C_1-C_4$ アミノアルキル基又は結合手Yを表し；
- $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、結合手Y又は $C_1-C_4$ アルキル基を表し；式(I I I)の化合物が一分子当り単一の結合手Yのみを有すると理解されるもの]に相当する化合物及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0019】上述した式(I I I)の窒素含有基として、特に、アミノ、モノ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、ジ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、トリ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、モノヒドロキシ( $C_1-C_4$ )アルキルアミノ、イミダゾリニウム及びアンモニウム基を挙げることができる。上述した式(I I I)の複ベース類としては、特に、N,N'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1,3-ジアミノプロパノール、N,N'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)エチレンジアミン、N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N,N'-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N,N'-ビス(4'-アミノフェニル)テトラ

メチレンジアミン、N, N'-ビス(4-メチルアミノフェニル)テトラメチレンジアミン、N, N'-ビス(エチル)-N, N'-ビス(4'-アミノ-3'-メチルフェニル)エチレンジアミン及び1, 8-ビス(2, 5-ジアミノフェノキシ)-3, 5-ジオキサオクタン及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。これら式(I I I)の複ベース類の中でも、N, N'-ビス(β-ヒドロキシエチル)-N, N'-ビス(4'-アミノフェニル)-1, 3-ジアミノプロパノール及び1, 8-ビス(2, 5-ジアミノフェノキシ)-3, 5-ジオキサオクタン又はそれらの酸付加塩類の1つが特に好ましい。

【0020】-(I I I)次の式(I V)：

【化12】



[上式中：R<sub>13</sub>は、水素原子、フッ素等のハロゲン原子、又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アミノアルキル又はヒドロキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアミノ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル基を表し、R<sub>14</sub>は、水素原子、フッ素等のハロゲン原子、又はC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>モノヒドロキシアルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>ポリヒドロキシアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アミノアルキル、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>シアノアルキル又は(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル基を表す]に相当するパラ-アミノフェノール類及びそれらの酸付加塩類。上述した式(I V)のパラ-アミノフェノール類としては、特に、パラ-アミノフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-3-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-2-ヒドロキシメチルフェノール、4-アミノ-2-メトキシメチルフェノール、4-アミノ-2-アミノメチルフェノール、及び4-アミノ-2-(β-ヒドロキシエチルアミノメチル)フェノール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0021】-(I V)本発明における酸化ベースとして使用可能なオルト-アミノフェノール類は、特に、2-アミノフェノール、2-アミノ-1-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、2-アミノ-1-ヒドロキシ-6-メチルベンゼン及び5-アセトアミド-2-アミノフェノール、及びそれらの酸付加塩類から選択される。

【0022】-(V)本発明の染色用組成物における酸化ベースとして使用可能な複素環ベース類としては、特に、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体及びピラゾール誘導体、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。ピリジン誘導体としては、特に、例えば英国特許第1026978号及び英国特許第1153196号に記

載されている化合物、例えば2, 5-ジアミノピリジン、2-(4-メトキシフェニル)アミノ-3-アミノピリジン、2, 3-ジアミノ-6-メトキシピリジン、2-(β-メトキシエチル)アミノ-3-アミノ-6-メトキシピリジン及び3, 4-ジアミノピリジン、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0023】ピリミジン誘導体としては、特に、例えば独国特許第2359399号又は日本国特許第88-169571号及び日本国特許第91-10659又は国際公開第96/15765号に記載されている化合物、例えば2, 4, 5, 6-テトラアミノピリミジン、4-ヒドロキシ-2, 5, 6-トリアミノピリミジン、2-ヒドロキシ-4, 5, 6-トリアミノピリミジン、2, 4-ジヒドロキシ-5, 6-ジアミノピリミジン及び2, 5, 6-トリアミノピリミジンを挙げることができ、また仏国特許出願公開第2750048号に記載されているようなピラゾロピリミジン誘導体、例えば、ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；2, 5-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；ピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 5-ジアミン；2, 7-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 5-ジアミン；3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-オール；3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-5-オール；2-(3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イルアミノ)エタノール；2-(7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イルアミノ)エタノール；2-[(3-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-7-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；2-[(7-アミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3-イル)(2-ヒドロキシエチル)アミノ]エタノール；5, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；2, 6-ジメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン；2, 5, N7, N7-テトラメチルピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン-3, 7-ジアミン及び3-アミノ-5-メチル-7-イミダゾリルプロピルアミノピラゾロ[1, 5-a]ピリミジン、及びそれらの付加塩類及び互変異性平衡が存在する場合にはそれらの互変異性体、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0024】ピラゾール誘導体としては、特に、独国特許第3843892号及び独国特許第4133957号及び国際公開第94/08969号、国際公開第94/08970号、仏国特許公開第2733749号及び独国特許第19543988号に記載されている化合物、例えば4, 5-ジアミノ-1-メチルピラゾール、3, 4-ジアミノピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-(4'-クロロベンジル)ピラゾール、4, 5-ジアミノ-1, 3-ジメチルピラゾール、4, 5-ジアミノ-3-メチル-1-フェニルピラゾール、4, 5-ジアミノ-1-メチル-3-フェニルピラゾール、4-アミノ-1, 3-ジメチル-5-ヒドラジノピラゾール、1-ベンジル-4, 5-ジアミノ-3-メチルピラゾール



ル、4,5-ジアミノ-3-tert-ブチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-tert-ブチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-(4'-メトキシフェニル)ピラゾール、4,5-ジアミノ-1-エチル-3-ヒドロキシメチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-メチルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-ヒドロキシメチル-1-イソプロピルピラゾール、4,5-ジアミノ-3-メチル-1-イソプロピルピラゾール、4-アミノ-5-(2'-アミノエチル)アミノ-1,3-ジメチルピラゾール、3,4,5-トリアミノピラゾール、1-メチル-3,4,5-トリアミノピラゾール、3,5-ジアミノ-1-メチル-4-メチルアミノピラゾール及び3,5-ジアミノ-4-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-1-メチルピラゾール、及びそれらの酸付加塩類を挙げることができる。

【0025】本発明において、酸化ベースは組成物の全重量に対して好ましくは約0.0005重量%~12重量%、更により好ましくはこの重量に対して約0.005重量%~8重量%である。

【0026】本発明の染色方法で使用可能なカップラーは、酸化染色用組成物に従来より使用されているもの、すなわち、メタ-アミノフェノール類、メタ-フェニレンジアミン類及びメタ-ジフェノール類、ナフトール類及び複素環カップラー類、例えばインドール誘導体、インドリン誘導体、セサモールとその誘導体、ピリジン誘導体、ピラゾロトリアゾール誘導体、ピラズロン類、インダゾール類、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類、ベンゾキサゾール類、1,3-ベンゾジオキソール類及びキノリン、及びそれらの酸付加塩類である。

【0027】これらのカップラーは、特に、2,4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)ベンゼン、2-メチル-5-アミノフェノール、5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノフェノール、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、4-クロロ-1,3-ジヒドロキシベンゼン、2-アミノ-4-(β-ヒドロキシエチルアミノ)-1-メトキシベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、1,3-ビス(2,4-ジアミノフェノキシ)プロパン、セサモール、1-アミノ-2-メトキシ-4,5-メチレンジオキシベンゼン、α-ナフトール、6-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシインドール、4-ヒドロキシ-N-メチルインドール、6-ヒドロキシインドリン、2,6-ジヒドロキシ-4-メチルピリジン、1H-3-メチルピラゾール-5-オン、1-フェニル-3-メチルピラゾール-5-オン、2-

アミノ-3-ヒドロキシピリジン、3,6-ジメチルピラゾロ[3,2-c]-1,2,4-トリアゾール及び2,6-ジメチルピラゾロ[1,5-b]-1,2,4-トリアゾール、及びそれらの酸付加塩類から選択することができる。

【0028】これらのカップラーが存在する場合、それらは、組成物の全重量に対して、好ましくは約0.0001~10重量%、さらに好ましくは約0.005~5重量%である。一般に、酸化ベース及びカップラーの酸付加塩類は、特に、塩酸塩類、臭化水素酸塩類、硫酸塩類、酒石酸塩類、乳酸塩類及び酢酸塩類から選択される。本発明の組成物は、上述した酸化染料に加えて、色調の光沢を富ませるために直接染料をさらに含有してもよい。この場合、これら直接染料は、特に、組成物の全重量の約0.001~20重量%、好ましくは0.01~10重量%の重量割合で、中性、カチオン性又はアニオン性ニトロ染料、アゾ染料又はアントラキノン染料から選択することができる。

【0029】本発明に係る使用準備が整った組成物において、組成物(A)及び/又は組成物(B)はまた、より詳細には少なくとも1種のカチオン性又は両性ポリマーを含有してもよい。

【0030】カチオン性ポリマー

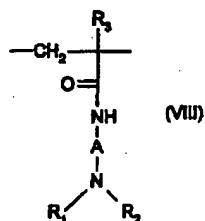
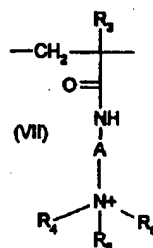
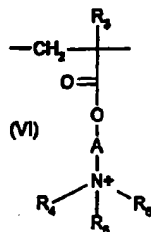
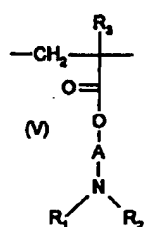
本発明の目的において「カチオン性ポリマー」という表現は、カチオン基及び/又はカチオン基にイオン化され得る基を含有する任意のポリマーを示す。本発明で使用可能なカチオン性ポリマーは、それ自体が毛髪的美容特性を改善するものとして既に公知の任意のもの、すなわち特に、欧州特許出願公開第337354号、及び仏国特許第2270846号、同2383660号、同2598611号、同2470596号及び同2519863号に記載されているものから選択することができる。

【0031】好ましいカチオン性ポリマーは、ポリマー主鎖の一部を形成可能であるか、又はそこに直接結合される側方置換基により担持され得る、第1級、第2級、第3級及び/又は第4級アミン基を有する単位を含むものから選択される。一般的に使用されるカチオン性ポリマーは、約500~5×10<sup>6</sup>、好ましくは約10<sup>3</sup>~3×10<sup>6</sup>の数平均分子量を有する。カチオン性ポリマーとしては、特に、ポリアミン、ポリアミノアミド及びポリ第4級アンモニウム型のポリマーを挙げることができる。

【0032】これらは公知の生成物である。それらは特に、仏国特許第2505348号又は同2542997号に記載されている。前記ポリマーとしては以下のものを挙げることができる：

(1)次の式(V)、(VI)、(VII)又は(VIII)：

【化13】



【上式中： $R_3$ は、同一でも異なってもよく、水素原子又は $CH_3$ 基を示し； $A$ は、同一でも異なってもよく、直鎖状又は分枝状で、1～6の炭素原子、好ましくは2又は3の炭素原子を有するアルキル基、又は1～4の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基を示し； $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は、同一でも異なってもよく、1～18の炭素原子を有するアルキル基又はベンジル基、好ましくは1～6の炭素原子を有するアルキル基を示し； $R_1$ 及び $R_2$ は、同一でも異なってもよく、水素又は1～6の炭素原子を有するアルキル基、好ましくはメチル又はエチルを表し； $X$ は無機又は有機酸から誘導されたアニオン、例えばメトスルファートアニオン又はハロゲン化物、例えば塩化物又は臭化物を示す】の単位の少なくとも1つを有する、アクリル酸又はメタクリル酸エステル又はアミドから誘導されたホモポリマー又はコポリマー。

【0033】ファミリー(1)のポリマーは、さらに、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、窒素が低級( $C_1-C_4$ )アルキルで置換されたアクリルアミドとメタクリルアミド、アクリル酸又はメタクリル酸又はそのエステル、ビニルラクタム、例えばビニルピロリドン又はビニルカプロラクタム、及びビニルエステルのファミリーから選択されるモノマーから誘導される一又は複数の単位を含んでいてもよい。

【0034】しかし、ファミリー(1)のこれらのポリマーとしては：

— 硫酸ジメチル又はジメチルハライドで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドのコポリマー、例えばハーキュレス社(Hercules)からヘルコフロック(Hercofloc)の名称で販売されている製品、

— 例えば、欧州特許出願公開第080976号に記載され、チバ・ガイギー社(Ciba Geigy)からビナクアット(Bina Quat) P100の名称で販売されている、メタク

リロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマー、

— ハーキュレス社からレテン(Reten)の名称で販売されている、アクリルアミドとメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトスルファートのコポリマー、

— 第4級化された又は第4級化されていないビニルピロリドン/ジアルキルアミノアルキルアクリレート又はメタクリレートのコポリマー、例えばISP社から「ガフクアット(Gafquat)」の名称で販売されている製品、例えば、「ガフクアット734」又は「ガフクアット755」、又は「コポリマー845、958及び937」として公知の製品（これらのポリマーは、仏国特許第2077143号及び同2393573号に詳細が記載されている）、

— ジメチルアミノエチルメタクリレート/ビニルカプロラクタム/ビニルピロリドンのターポリマー、例えばISP社からガフィックス(Gaffix) VC713の名称で販売されている製品、

— 特にISP社からスタイルーズ(Styleze) CC10の名称で販売されているビニルピロリドン/メタクリルアミドプロピルジメチルアミンのコポリマー、及び

— 第4級化されたビニルピロリドン/ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドのコポリマー、例えばISP社から「ガフクアットHS100」の名称で販売されている製品、を挙げることができる。

【0035】(2) 仏国特許第1492597号に記載されている、第4級アンモニウム基を有するセルロースエーテル誘導体、特にユニオン・カーバイド・コーポレーションから「JR」(JR400、JR125及びJR30M)又は「LR」(LR400又はLR30M)の名称で販売されているポリマー。また、これらのポリマーは、トリメチルアンモニウム基で置換されたエポキシドと反応するヒドロキシエチルセルロースの第4級アンモ

ニウムとして、CTFA辞典に定義されている。

【0036】(3)カチオン性セルロース誘導体、例えば、水溶性の第4級アンモニウムモノマーがグラフトしたセルロース誘導体又はセルロースのコポリマーで、特に米国特許第4131576号に記載されているもの、例えば、特に、メタクリロイルエチルトリメチルアンモニウム、メタクリルアミドプロビルトリメチルアンモニウム又はジメチルジアルキルアンモニウムの塩がグラフトした、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル又はヒドロキシプロピルセルロースのようなヒドロキシアルキルセルロース。この定義に相当する市販品としては、特に、ナショナル・スターチ社(National Starch)から「セルクアット(Celquat) L200」及び「セルクアット H100」の名称で販売されている製品がある。

【0037】(4)特に、米国特許第3589578号及び同4031307号に記載されているカチオン性多糖類、例えばカチオン性トリアルキルアンモニウム基を有するグアーガム。例えば、2,3-エポキシプロビルトリメチルアンモニウム塩(例えば塩化物)で変性したグアーガムが使用される。このような製品は、特に、メイホール社(Meyhall)から、ジャガー(Jaguar) C13S、ジャガーC15、ジャガーC17又はジャガーC162の商品名で販売されている。

【0038】(5)酸素、硫黄又は窒素原子、もしくは芳香環又は複素環が挿入されていてもよい、直鎖状又は分枝状鎖を有する二価のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基とビペラジニル単位からなるポリマー、並びにこれらのポリマーの酸化及び/又は第4級化生成物。このようなポリマーは、特に、仏国特許第2162025号及び同2280361号に記載されている。

【0039】(6)特に、酸性化合物とポリアミンとの重合により調製された水溶性のポリアミノアミド類；これらのポリアミノアミド類は、エピハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、不飽和の二無水物、ビス不飽和誘導体、ビス-ハロヒドリン、ビス-アゼチジニウム、ビス-ハロアシルジアミン、ビス-アルキルハライド、もしくはビス-ハロヒドリン、ビス-アゼチジニウム、ビス-ハロアシルジアミン、ビス-アルキルハライド、エピハロヒドリン、ジエポキシド又はビス不飽和誘導体と反応性である二官能化合物との反応の結果生じたオリゴマーで架橋されていてもよく；架橋剤は、ポリアミノアミドのアミン基当たり0.025~0.35モルの範囲の割合で使用され；これらのポリアミノアミド類はアルキル化されるか、それらが一又は複数の第3級アミン官能基を含む場合には第4級化されてもよい。このようなポリマーは、特に仏国特許第2252840号及び同2368508号に記載されている。

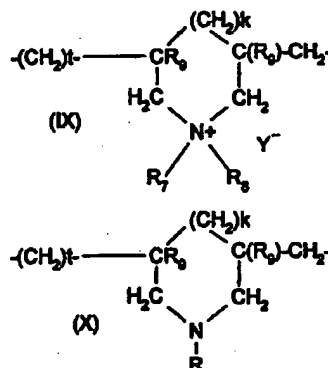
【0040】(7)ポリカルボン酸とポリアルキレンポリアミンを縮合させ、続いて二官能剤でアルキル化して得られるポリアミノアミド誘導体。例えば、アルキル基が

1~4の炭素原子を含み、好ましくはメチル、エチル又はプロピルを示す、アジピン酸/ジアルキルアミノヒドロキシアルキルジアルキレントリアミンのポリマーを挙げることができる。このようなポリマーは、特に仏国特許第1583363号に記載されている。これらの誘導体として、特にサンド社(Sandoz)から「カルタレチン(Cartaretine) F、F4又はF8」の名称で販売されている、アジピン酸/ジメチルアミノヒドロキシプロピル/ジエチレントリアミンのポリマーを挙げることができる。

【0041】(8)3~8の炭素原子を有する、飽和した脂肪族のジカルボン酸、及びジグリコール酸から選択されるジカルボン酸と、少なくとも1つの第2級アミン基と、2つの第1級アミン基を有するポリアルキレンポリアミンとを反応させて得られるポリマー。ポリアルキレンポリアミンとジカルボン酸のモル比は、0.8:1~1.4:1であり；そこで得られたポリアミノアミドは、ポリアミノアミドの第2級アミンに対して、0.5:1~1.8:1のモル比のエピクロロヒドリンと反応させる。このようなポリマーは、特に、米国特許第3227615号及び同2961347号に記載されている。この種のポリマーは、特に、アジピン酸/エポキシプロピル/ジエチレントリアミンのコポリマーの場合は、ハーキュレス社から「デルセット(Delsette) 101」又は「PD170」の名称で、もしくはハーキュレス・インクから「ヘルコセット(Hercosett) 57」の名称で販売されている。

【0042】(9)ジアルキルジアルキルアンモニウム又はアルキルジアルキルアミンのシクロポリマー、例えば、次の式(IX)又は(X)：

【化14】

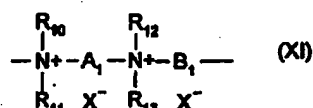


【上式中、k及びtは0又は1であり、k+tの合計は1であり；R<sub>9</sub>は、水素原子又はメチル基を示し；R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は互いに独立して、1~6の炭素原子を有するアルキル基、アルキル基が好ましくは1~5の炭素原子を有するヒドロキシアルキル基、低級C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>アミドアルキル基を示すか、又はR<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>は、それらが結合している窒素原子と共同して、複素環基、例えばビペリジル又はモルホリニルを示し得るもので；R<sub>7</sub>とR

$\text{R}_8$ は、互いに独立して、好ましくは1～4の炭素原子を有するアルキル基を示し； $\text{Y}^-$ は、アニオン、例えば臭化物、塩化物、アセタート、ボラート、シタラート、タータラート、ビスルファート、二亜硫酸塩、スルファート又はホスファートである]に相当する単位を鎖の主な構成要素として含有するホモポリマー又はコポリマー。これらのポリマーは、特に、仏国特許第2080759号及び追加特許証第2190406号に記載されている。上述したポリマーとしては、特にカルゴン社(Calgon)から「メルクアット100」の名称で販売されているジメチルジアルルアンモニウムクロリドのホモポリマー(及びその低重量平均分子量のホモログ)、及び「メルクアット550」の名称で販売されているジアルルジメチルアンモニウムクロリドとアクリルアミドのコポリマーを挙げることができる。

[0043] (10)次の式：

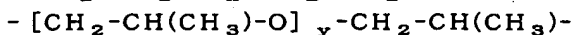
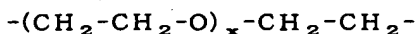
[化15]



[上式中(XI)中： $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ は同一でも異なってもよく、1～20の炭素原子を有する脂肪族、脂環式又はアリアル脂肪族基、もしくは低級ヒドロキシアルキル脂肪族基を示すか、又は $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ は、共同して又は別々に、それらが結合する窒素原子とともに、窒素以外の第2のヘテロ原子を含有してもよい複素環を形成するか、又は $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ は、 $\text{R}_{14}$ がアルキレンで、Dが第4級アンモニウム基である、 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_{14}-\text{D}$ 基、又はニトリル、エステル、アシル又はアミド基で置換される、直鎖状又は分枝状の $\text{C}_1-\text{C}_6$ アルキル基を示し； $\text{A}_1$ 及び $\text{B}_1$ は、スルホキシド、スルホン、ジスルフィド、アミノ、アルキルアミノ、ヒドロキシル、第4級アンモニウム、ウレイド、アミド又はエステル基、又は一又は複数の酸素又は硫黄原子又は一又は複数の芳香環が主鎖に挿入、又は連結して含有されていてもよく、直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和であってよい、2～20の炭素原子を有するポリメチレン基を表し、 $\text{X}^-$ は、無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンを示し； $\text{A}_1$ 、 $\text{R}_{10}$ 及び $\text{R}_{12}$ は、それらが結合する2つの窒素原子とともにピペラジン環を形成可能で； $\text{A}_1$ が直鎖状又は分枝状で飽和又は不飽和のアルキレン又はヒドロキシアルキレン基を示す場合は、 $\text{B}_1$ はまた $-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}-\text{D}-\text{OC}-(\text{CH}_2)_n-$ 基を示すことができ、ここでDは：

a)式： $-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-$ のグリコール残基

[上式中、Zは、直鎖状又は分枝状の炭化水素基、又は次の式：

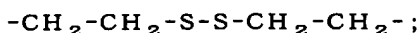


(上式中、x及びyは、定まった一つの重合度を表す1～4の整数を示すか、あるいは、平均重合度を表す1～4の任意の数を示す)の一つに相当する基を示す]；

b)ビス-第2級ジアミン残基、例えばピペラジン誘導体；

c)式： $-\text{NH}-\text{Y}-\text{NH}-$ のビス-第1級ジアミン残基

[上式中、Yは、次の式：



で示される二価の基、又は直鎖状又は分枝状の炭化水素基を示す]；

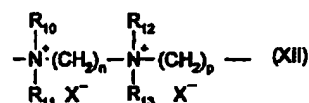
d)式： $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ のウレイレン基；

を示す]に相当する繰り返し単位を含有する第4級ジアンモニウムポリマー。

[0044] 好ましくは、 $\text{X}^-$ は、アニオン、例えば塩化物又は臭化物である。これらのポリマーは、一般的に1000～100000の数平均分子量を有する。この種のポリマーは、特に、仏国特許第2320330号、同2270846号、同2316271号、同2336434号及び同2413907号、及び米国特許第2273780号、同2375853号、同2388614号、同2454547号、同3206462号、同2261002号、同2271378号、同3874870号、同4001432号、同3929990号、同3966904号、同4005193号、同4025617号、同4025627号、同4025653号、同4026945号及び同4027020号に記載されている。

[0045] 特に使用可能なポリマーは、次の式(XII)：

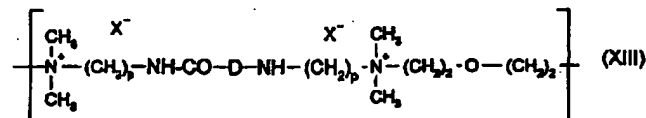
[化16]



[上式中、 $\text{R}_{10}$ 、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ は同一でも異なってもよく、約1～4の炭素原子を有するアルキル又はヒドロキシアルキル基を示し、n及びpは約2～20の範囲の整数であり、 $\text{X}^-$ は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである]に相当する繰り返し単位からなるものである。

[0046] (11)次の式(XIII)：

[化17]



【上式中、pは約1～6の範囲の整数であり、Dは存在しないか、又はrが4又は7に等しい数を示す-(C<sub>H<sub>2</sub></sub>)<sub>r</sub>-CO-基を表し、X<sup>-</sup>は無機酸又は有機酸から誘導されるアニオンである】の単位からなるポリ第4級アンモニウムポリマー。

【0047】このようなカチオン性ポリマーは、米国特許第4157388号、同4702906号及び同4719282号に記載されている方法に従って調製することができる。それらは特に欧州特許出願公開第122324号に記載されている。これらの製品としては、ミラノール社(Miranol)から「ミラポール(Mirapol) A15」、「ミラポールAD1」、「ミラポールAZ1」及び「ミラポール-175」が挙げられる。

【0048】(12)ビニルピロリドンとビニルイミダゾールの第4級ポリマー、例えば、BASF社からルビクアット(Luviquat) FC905、FC550及びFC370の名称で販売されている製品。

【0049】(13)ポリアミン類、例えばCTFA辞書で「ポリエチレングリコール(15)獣脂ポリアミン」の参照名が付されているヘンケル社(Henkel)から販売されているポリクアート(Polyquart) H<sub>2</sub>。

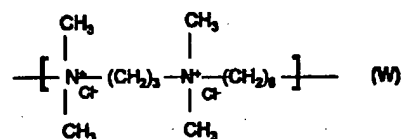
【0050】(14)架橋したメタクリロイルオキシ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルトリ(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキルアンモニウム塩のポリマー、例えば、塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルが単独重合、又は塩化メチルで第4級化されたメタクリル酸ジメチルアミノエチルとアクリルアミドとが共重合し、単独重合又は共重合に続いて、オレフィン性不飽和を有する化合物、特にメチレンビスアクリルアミドで架橋することにより得られるポリマー。特に、鉱物性油に50重量%の、アクリルアミド/メタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したコポリマー(重量比 20:80)を含有せしめてなる分散液の形態で該ポリマーを使用することもできる。この分散液は、アライド・コロイズ社(Allied Colloids)から「サルケア(Salcare) (登録商標) SC92」の名称で販売されている。また、鉱物性油又は液状エステルに、約50重量%のメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロリドの架橋したホモポリマーを含有せしめてなるものを使用することもできる。これらの分散液は、アライド・コロイズ社から「サルケア(登録商標) SC95」及び「サルケア(登録商標) SC96」の名称で販売されている。

【0051】本発明で使用可能な他のカチオン性ポリマーは、ポリアルキレンイミン類、特にポリエチレンイミン類、ビニルピリジン又はビニルピリジニウム単位を有

するポリマー、ポリアミン類とエピクロロヒドリンの縮合物、第4級ポリウレレン類及びキチン誘導体である。

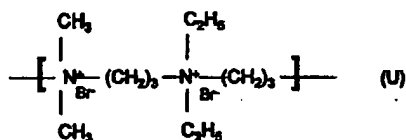
【0052】本発明で使用可能な全カチオン性ポリマーのなかでも、ファミリー(1)、(9)、(10)、(11)及び(14)のポリマーが好ましく、次の式(W)及び(U)：

【化18】



特にゲル透過クロマトグラフィーにより決定される分子量が9500～9900であるもの、

【化19】



なかでもゲル透過クロマトグラフィーにより決定される分子量が約1200であるもの、の繰り返し単位からなるポリマーがより好ましく使用される。本発明の組成物中のカチオン性ポリマーの濃度は、組成物の全重量に対して0.01重量%～10重量%、好ましくは0.05重量%～5重量%、さらに好ましくは0.1重量%～3重量%の範囲とすることができる。

【0053】両性ポリマー

本発明において使用可能な両性ポリマーは、ポリマー鎖にランダムに分布する単位K及びMを含むポリマーの中から選択され、そのKは少なくとも1つの塩基性窒素原子を含むモノマーから誘導された単位を表し、Mは一又は複数のカルボキシル基又はスルホン基を含む酸性モノマーから誘導された単位を表すか、あるいはK及びMが、カルボキシペタイン又はスルホペタインの両性イオン性モノマーから誘導される基を示してもよく；またK及びMが、第1級、第2級、第3級又は第4級アミン基を含み、その少なくとも1つのアミン基が、炭化水素基を介してカルボキシル基又はスルホン酸基を担うカチオン性ポリマー鎖を示すことができ、あるいはさらに、K及びMが、α,β-ジカルボン酸エチレン単位を含むポリマー鎖の一部をなし、そのカルボキシル基の1つが一又は複数の第1級又は第2級アミノ基を含むポリアミンと反応させられたものである。

【0054】上述した定義に相当する特に好ましい両性

ポリマーは次のポリマーから選択される：

(1)特にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、 $\alpha$ -クロロアクリル酸等の、カルボキシル基を担持するビニル化合物から誘導されるモノマー、及び特にジアルキルアミノアルキルメタクリレート及びアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド及びアクリルアミド等の、少なくとも1つの塩基性原子を含む置換されたビニル化合物から誘導される塩基性モノマーの共重合により得られるポリマー。このような化合物は米国特許第3836537号に記載されている。またヘンケル社からポリクアート(Polyquart)KE3033の名称で販売されているアクリル酸ナトリウム/アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドコポリマーを挙げることができる。また、ビニル化合物は、ジアルキルジアルリルアンモニウム塩、例えばジメチルジアルリルアンモニウムクロリドであってもよい。アクリル酸とこのモノマーとのコポリマーは、カルゴン社(Calgon)からメルクアット(Merquat)280、メルクアット295及びメルクアットPLUS3330の名称で販売されている。

【0055】(2)次の：

a)窒素原子上をアルキル基で置換されたアクリルアミド及びメタクリルアミドから選択される少なくとも1つのモノマー、  
b)一又は複数の反応性カルボキシル基を含む少なくとも1つの酸性コモノマー、及び  
c)第1級、第2級、第3級及び第4級アミン置換基を有するアクリル酸及びメタクリル酸のエステル、及びジメチルアミノエチルメタアクリラートを硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルで第4級化した生成物などの、少なくとも1つの塩基性コモノマー、から誘導された単位を含むポリマー。本発明において、さらにとりわけ好ましいN置換アクリルアミド又はメタクリルアミドとしては、アルキル基が2～12の炭素原子を有する群、特にN-エチルアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-デシルアクリルアミド、N-ドデシルアクリルアミド及びそれらに対応するメタクリルアミドである。酸性コモノマーは、特にアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸、及びマレイン酸又はフマル酸の1～4の炭素原子を有するアルキルモノエステル類、又は無水物から選択される。好ましい塩基性コモノマーは、アミノエチル、ブチルアミノエチル、N,N'-ジメチルアミノエチル及びN-tert-ブチルアミドエチルメタクリレートである。コポリマーのCTFA(第4版、1991)名がオクチルアクリルアミド/アクリレート/ブチルアミノエチルメタクリレートコポリマー、例えばナショナル・スターチからアンフォマー(Amphomer)又はロボクリル(Lovocryl)47の名称で販売されている製品が特に使用される。

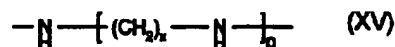
【0056】(3) 次の一般式：

【化20】

〔上式中、 $\text{R}_1$ は飽和したカルボン酸、エチレン性二重結合を有するモノ又はジカルボン脂肪酸、これらの酸と1～6の炭素原子を有する低級アルカノールとのエステルから誘導される二価の基、もしくは、ビス(プライマリ)、又はビス(セカンダリ)アミンに、上記酸の任意の一つを添加することにより誘導される基を表し、Zは、ビス(プライマリ)、モノ-又はビス(セカンダリ)ポリアルキレン-ポリアミンの基を示し、好ましくは、

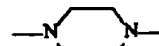
a) 60～100モル%の割合で、次の式：

【化21】



〔上式中、 $x=2$ 及び $p=2$ 又は3であるか、又は $x=3$ 及び $p=2$ である〕で表される基(この基はジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン又はジプロピレントリアミンから誘導される)；  
b) 0～40モル%の割合で、上述した基(XV)において、 $x=2$ 及び $p=1$ であり、エチレンジアミンから誘導される基、又は次の式：

【化22】

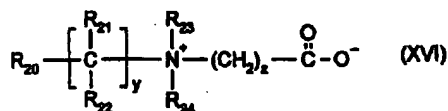


で表されるピペラジンから誘導される基；

c) 0～20モル%の割合で、ヘキサメチレンジアミンから誘導される $\text{--NH--}(\text{CH}_2)_6\text{--NH--}$ 基を表す)のポリアミノアミドから部分的又は全体的に誘導される、架橋し、またアルキル化したポリアミノアミドで、これらのポリアミノアミドは、ポリアミノアミドのアミン基当たり0.025～0.35モルの架橋剤が使用されて、エビハロヒドリン、ジエポキシド、二無水物、及びビス不飽和誘導体から選択される二官能性架橋剤を添加することにより架橋され、アクリル酸、クロロ酢酸、又はアルカン-スルトン、又はそれらの塩類的作用により、アルキル化される。飽和カルボン酸は、好ましくはアジピン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、及び2,4,4-トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、そして例えばアクリル酸、メタクリル酸及びイタコン酸のようにエチレン性二重結合を有する酸など、6～10の炭素原子を有する酸から選択される。アルキル化に使用されるアルカン-スルトンは、好ましくはプロパンスルトン又はブタンスルトンであり、アルキル化剤の塩は好ましくはナトリウム塩又はカリウム塩である。

【0057】(4)次の式：

【化23】

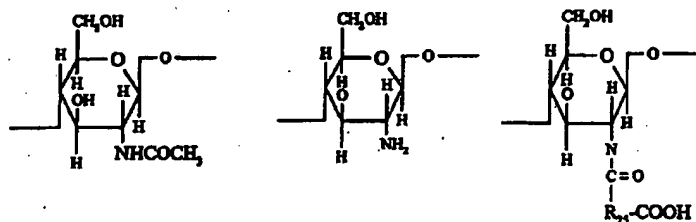


〔上式中、 $R_{20}$ は、重合性不飽和基、例えば、アクリラート、メタクリラート、アクリルアミド又はメタクリルアミド基を示し、 $y$ 及び $z$ は1～3の整数を表し、 $R_{21}$ 及び $R_{22}$ は、水素原子、メチル、エチル又はプロピルを表し、 $R_{23}$ 及び $R_{24}$ は、水素原子、又は $R_{23}$ 及び $R_{24}$ の炭素原子の合計が10を越えないアルキル基を表す〕の双性イオン性単位を有するポリマー。このような単位を含むポリマーは、ジメチルもしくはジ

エチルアミノエチルアクリラート又はメタクリラート、又はアクリル酸アルキルもしくはメタアクリル酸アルキル、アクリルアミド又はメタクリルアミド又は酢酸ビニルのような非双性イオン性モノマーから誘導される単位を含むことも可能である。例として、サンド社(Sandoz)のダイアフォーマー(Diaformer) Z 3 0 1 という名称で販売されている製品のような、メタクリル酸メチル/ジメチルカルボキシメチルアンモニオエチルメタクリル酸メチルのコポリマーを挙げることができる。

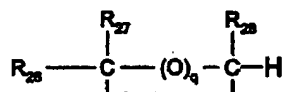
【0058】(5)次の式(XVII)、(XVIII)及び(XIX)：

〔化24〕



〔上式中、単位(XVII)は0～30%の割合、単位(XVIII)は5～50%の割合、及び単位(XIX)は30～90%の割合で存在し、単位(XIX)において $R_{25}$ は次の式：

〔化25〕



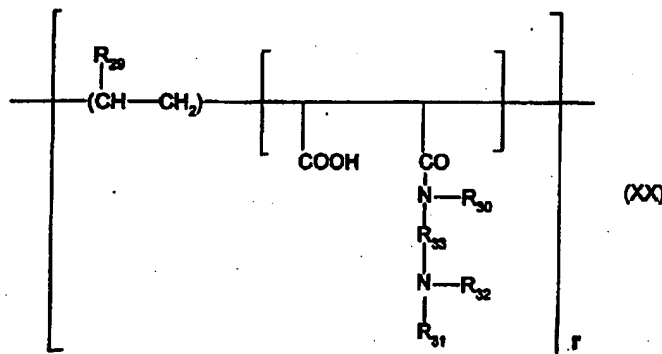
〔上式中、 $q$ は0又は1を示し； $q=0$ である場合は、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 及び $R_{28}$ は同一でも異なってもよく、それぞれ、水素原子、一又は複数の窒素原子が挿入されていてよく、及び/又は一又は複数のアミン、ヒドロキシル、カルボキシル、アルキルチオ又はスルホン基で置換されていてよい、ジアルキルアミン残基又はモノアルキルアミン残基、メチル、ヒドロキシル、アセトキシ又はアミノ残基、アルキル基がアミノ残基を担持

しているアルキルチオ残基を表し、この場合、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 及び $R_{28}$ 基の少なくとも1つは水素原子であり；又は $q=1$ である場合は、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$ 及び $R_{28}$ は、それぞれ、水素原子、並びにこれらの化合物と酸又は塩基とにより形成される塩を表す〕の基を示す〕に相当するモノマー単位を有するキトサンから誘導されるポリマー。

【0059】(6)キトサンのN-カルボキシアルキル化によって誘導されるポリマー、例えばジャン・デッカー社(Jan Dekker)から「エバルサン(Evalsan)」の名称で販売されているN-カルボキシメチルキトサン又はN-カルボキシブチルキトサン。

【0060】(7)例えば仏国特許第1400366号に記載され、一般式(XX)：

〔化26〕



〔上式中、 $R_{29}$ は、水素原子、 $CH_3O$ 、 $CH_3CH_2O$ 又はフェニル基を表し、 $R_{30}$ は、水素、又はメチル又はエチルのような低級アルキル基を示し、 $R$

$R_{31}$ は、水素、又はメチル又はエチルのような低級アルキル基を示し、 $R_{32}$ は、メチル又はエチルのような低級アルキル基、又は次の式： $-R_{33}-N(R_{31})_2$ に相

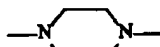
当する基を示し、ここで $R_{93}$ は、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 基を表し、 $R_{91}$ は上述の意味を有し、並びに6までの炭素原子を有するこれらの基の高級同族体を表し、 $r$ は分子量が500~6000000、好ましくは1000~1000000である]に相当するポリマー。

【0061】(8)次のものから選択される-D-X-D-X-タイプの両性ポリマー：

a) クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムを、次の式：  
-D-X-D-X-D- (XXI)

[上式中、Dは、

【化27】



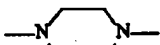
なる基を表し、Xは、記号E又はE'を表し、E又はE'は同一でも異なってもよく、主鎖に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状鎖を有するアルキレン基である二価の基を表し、それは、未置換であるか又はヒドロキシル基で置換され、さらに酸素、窒素及び硫黄原子、1ないし3の芳香環及び／又は複素環を含むことが可能であり；酸素、窒素及び硫黄原子は、エーテル、チオエーテル、スルホキシド、スルホン、スルホニウム、アルキルアミン又はアルケニルアミン基、ヒドロキシル、ベンジルアミン、アミノキシド、第4級アンモニウム、アミド、イミド、アルコール、エステル及び／又はウレタン基の形で存在する]の少なくとも1つの単位を含む化合物に作用させて得られるポリマー。

b) 次の式：

-D-X-D-X- (XXII)

[上式中、Dは、

【化28】



なる基を表し、Xは、記号E又はE'を表し、少なくとも1回はE'；Eは上述と同じ意味を持ち、E'は、主鎖に7までの炭素原子を含む直鎖状又は分枝状鎖を有するアルキレン基である二価の基であり、そしてそれは、未置換であるか又は一又は複数のヒドロキシル基で置換され、そして一又は複数の窒素原子を含み、窒素原子は、場合によっては酸素原子により中断され、一又は複数のカルボキシル基又は一又は複数のヒドロキシル基の含有が不可欠であり、クロロ酢酸又はクロロ酢酸ナトリウムとの反応でベタイン化されるアルキル鎖で置換される]のポリマー。

【0062】(9)N,N-ジアルキルアミノアルキルアミン、例えばN,N-ジメチルアミノプロピルアミンで半アミド化するか、又はN,N-ジアルカノールアミンで半エステル化することにより部分的に変性された、( $C_1-C_6$ )アルキルビニルエーテル/無水マレイン酸のコポリマー。また、これらのコポリマーは、例えばビニルカプ

ロラクタムのような他のビニルモノマーを含有してもよい。

【0063】本発明における特に好ましい両性ポリマーは、(1)ファミリーのものである。本発明における両性ポリマー(類)は、組成物の全重量に対して0.01重量%~10重量%、好ましくは0.05重量%~5重量%、さらに好ましくは0.1重量%~3重量%である。

【0064】本発明に係る使用準備の整った組成物は、好ましくは染色組成物(A)及び／又は酸化組成物

(B)に一又は複数の更なる界面活性剤を含む。更なる界面活性剤は、優先するものではないが、アニオン性、両性、非イオン性、双性イオン性及びカチオン性界面活性剤から、単独で又は混合物として選択することができる。

【0065】本発明の実施に適した更なる界面活性剤は、特に以下のものである：

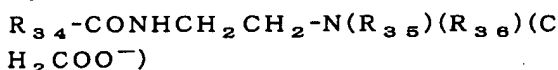
(i)アニオン性界面活性剤(類)：本発明において、単独で又は混合物として使用可能なアニオン性界面活性剤の例として、特に(非限定的列举)、次の化合物：アルキルスルファート類、アルキルエーテルスルファート類、アルキルアミドエーテルスルファート類、アルキルアリールポリエーテルスルファート類、モノグリセリドスルファート類；アルキルスルホナート類、アルキルホスファート類、アルキルアミドスルホナート類、アルキルアリールスルホナート類、 $\alpha$ -オレフィンスルホナート類、パラフィンスルホナート類；( $C_6-C_{24}$ )アルキルスルホスクシナート類、( $C_6-C_{24}$ )アルキルエーテルスルホスクシナート類、( $C_6-C_{24}$ )アルキルアミドスルホスクシナート類；( $C_6-C_{24}$ )アルキルスルホアセタート類；( $C_6-C_{24}$ )アシルサルコシナート類；及び( $C_6-C_{24}$ )アシルグルタマート類の塩類(特にアルカリ金属の塩、中でもナトリウム塩、アンモニウム塩、アミン塩、アミノアルコール塩又はマグネシウム塩)を挙げることができる。また( $C_6-C_{24}$ )アルキルポリグリコシドのカルボン酸エステル類、例えばアルキルグルコシドシトラート類、アルキルポリグリコシドスルホスクシナート類及びアルキルポリグリコシドスルホスクシナート類、アルキルスルホスクシナート類；アシルイセチオナート類及びN-アシルタウラート類で、これら全ての種々の化合物のアルキル又はアシル基は、好ましくは12~20の炭素原子を有し、アリール基は、好ましくはフェニル又はベンジル基を示すものを使用することができる。また、使用可能なアニオン性界面活性剤として、脂肪酸塩、例えば、オレイン酸、リシノレイン酸、パルミチン酸及びステアリン酸の塩、ヤシ油又は水素化ヤシ油酸；アシル基が8~20の炭素原子を有するアシルラクチラート類を挙げることができる。さらに、アルキル-D-ガラクトシドウロン酸及びそれらの塩、ポリオキシアリキレン化( $C_6-C_{24}$ )アルキルエーテルカルボン酸、ポリオキシアリキレン化( $C_6-C$



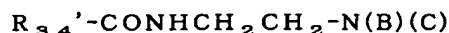
24)アルキルアリールエーテルカルボン酸、ポリオキシアリレン化(C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>)アルキルアミドエーテルカルボン酸及びそれらの塩類、特に2~50のアルキレンオキシド基、特にエチレンオキシド基を有するもの、及びそれらの混合物を使用することもできる。

【0066】(i i)非イオン性界面活性剤(類):非イオン性界面活性剤は、それ自体よく知られている化合物(特に、これに関して、ブラッキー・アンド・サン社(グラスゴー及びロンドン)から出版されているエム・アール・ポーター(M.R. Porter)の「界面活性剤ハンドブック(Handbook of Surfactants)」1991年、116-178頁を参照)であり、本発明においてその性質は重要な要因ではない。しかし、それらは、特に(非限定的列挙)、例えば8~18の炭素原子を有する脂肪鎖を有するポリエトキシ化又はポリプロポキシ化されたアルキルフェノール類、α-ジオール類又はアルコール類から選択可能で、特に、エチレンオキシド又はプロピレンオキシド基の数を2~50の範囲とすることができる。また、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのコポリマー、脂肪アルコールとエチレンオキシド及びプロピレンオキシドの縮合物;好ましくは2~30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミド類、平均1~5、特に1.5~4のグリセロール基を有するポリグリセロール化脂肪アミド類;好ましくは2~30モルのエチレンオキシドを有するポリエトキシ化脂肪アミン類;2~30モルのエチレンオキシドを有するオキシエチレン化されたソルビタンの脂肪酸エステル類;スクロースの脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールの脂肪酸エステル類、アルキルポリグリコシド類、N-アルキルグルカミン誘導体、及びアミンオキシド類、例えば(C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>)アルキルアミンオキシド類又はN-アシルアミノプロピルモルホリンオキシド類を挙げることができる。アルキルポリグリコシド類が、エトキシ化脂肪アルコールとして本発明において特に適切な非イオン性界面活性剤であることを特筆しておく。

【0067】(i i i)両性又は双性イオン性界面活性剤(類):本発明において両性又は双性イオン性界面活性剤の性質は重要な要因ではなく、特に(非限定的列挙)、脂肪族基が8~18の炭素原子を有する直鎖状又は分枝状の鎖であり、少なくとも1つの水溶性のアニオン性基(例えば、カルボキシラート、スルホナート、スルファート、ホスファート又はホスホナート)を含有する、脂肪族の第2級又は第3級アミンの誘導体であってよく;さらに、(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルベタイン類、スルホベタイン類、(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミド(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルベタイン類又は(C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>)アルキルアミド(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)アルキルスルホベタイン類を挙げることができる。アミン誘導体としては、次の式:



[上式中:R<sub>34</sub>は、加水分解されたヤシ油中に存在する酸R<sub>34</sub>-COOHのアルキル基、ヘプチル、ノニル又はウンデシル基を示し、R<sub>35</sub>はβ-ヒドロキシエチル基を示し、R<sub>36</sub>はカルボキシメチル基を示す];及び

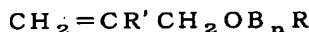


[上式中:Bは-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OX'を示し、Cはz=1又は2である-(CH<sub>2</sub>)<sub>z</sub>-Y'を示し、X'は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-COOH基又は水素原子を示し、Y'は、-COOH又は-CH<sub>2</sub>-CHOH-SO<sub>3</sub>H基を示し、R<sub>34</sub>'は、ヤシ油又は加水分解されたアミノ油中に存在する酸R<sub>34</sub>-COOHのアルキル基、アルキル基、特にC<sub>7</sub>、C<sub>9</sub>、C<sub>11</sub>又はC<sub>13</sub>アルキル基、C<sub>17</sub>アルキル基及びそのイソ形、又は不飽和C<sub>17</sub>基を示す];の構造の、アンホカルボキシグリシナート類及びアンホカルボキシプロピオナート類(Amphocarboxypropionate)の名称でCTFA辞書、第3版、1982に分類され、米国特許第2528378号及び同2781354号に記載され、ミラノールの名称で販売されている製品を挙げることができる。

【0068】これらの化合物は、ココアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium cocoamphodiacetate)、ラウロアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium lauroamphodiacetate)、カプリルアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium caprylamphodiacetate)、カプリロアンホ二酢酸二ナトリウム(disodium capryloamphodiacetate)、ココアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium cocoamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium lauroamphodipropionate)、カプリルアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium caprylamphodipropionate)、カプリロアンホ二プロピオン酸二ナトリウム(disodium capryloamphodipropionate)、ラウロアンホ二プロピオン酸及びココアンホ二プロピオン酸の名称で、CTFA辞典、第5版、1993に分類されている。例えば、ローディア・シミー社(Rhodia Chimie)からミラノール(登録商標)C2M濃縮物の商品名で市販されているココアンホジアセタートを挙げることができる。

【0069】(i v)カチオン性界面活性剤:カチオン性界面活性剤として、特に(非限定的列挙):ポリオキシアリレン化されていてもよい、第1級、第2級又は第3級脂肪アミンの塩;第4級アンモニウム塩、例えばテトラアルキルアンモニウム、アルキルアミドアルキルトリアルキルアンモニウム、トリアルキルベンジルアンモニウム、トリアルキルヒドロキシアリルアンモニウム又はアルキルピリジニウムクロリド又はブロミド;イミダゾリン誘導体;又はカチオン性のアミンオキシド類を挙げることができる。本発明の組成物に存在する更なる界面活性剤の量は、組成物の全重量に対して0.01%~40%、好ましくは0.1%~30%の範囲とすることができる。

【0070】本発明に係る使用準備が整った組成物は、染色組成物(A)及び/又は酸化組成物(B)に、レオロジーを調整するための薬剤、例えばセルロース系増粘剤(ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等)、グアーガムとその誘導体(ヒドロキシプロピルグアー等)、微生物由来のガム(キサンタンガム、スクレログルカンガム等)、脂肪鎖を含まない合成増粘剤、例えばアクリル酸又はアクリルアミドプロパンスルホン酸の架橋ホモポリマー及び少なくとも1つの脂肪鎖を有する合成増粘剤をさらに含有することができる。少なくとも1つの脂肪鎖



[上式中、R'はH又はCH<sub>3</sub>を示し、Bはエチレンオキシ基を示し、nはゼロ又は1~100の範囲の整数を表し、Rは8~30の炭素原子、好ましくは10~24、更に好ましくは12~18の炭素原子を有するアルキル、アリーラルアルキル、アリール、アルキルアリール及びシクロアルキル基から選択される炭化水素ベース基を示す]のモノマーに相当する。特に好ましい式(XXII)の単位は、R'がHを示し、nが10に等しく、Rがステアрил(C<sub>18</sub>)基を示す単位である。

【0072】この種のアニオン性両親媒性ポリマーは、特許EP-0216479号において記載され、エマルジョン重合方法により調製される。これらの脂肪鎖アニオン性増粘ポリマーのなかでも、本発明においては特に、20~60重量%のアクリル酸及び/又はメタクリル酸、5~60重量%の(メタ)アクリル酸低級アルキル、2~50重量%の式(XXIII)の脂肪鎖アリルエーテル、及び良く知られた共重合性の不飽和ポリエチレンモノマーである0~1重量%の架橋剤により形成されるポリマーが好ましく、例えばフタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸(ポリ)エチレングリコール又はメチレンビスアクリルアミドである。

【0073】後者のポリマーでは、より好ましくは、メタクリル酸、アクリル酸エチル及びポリエチレングリコール(10EO)ステアリアルエーテル(ステアレス10)の架橋ターポリマー、特にアライドコロイド社(Allied Colloids)からサルケア(Salcare)SC80及びSC90なる名称で販売されているものが挙げられ、これは、メタクリル酸、アクリル酸エチル及びステアレス-10-アリルエーテルの架橋ターポリマー(40/50/10)の水性30%エマルジョンである。

【0074】-(II)オレフィン性不飽和カルボン酸型の少なくとも1つの親水性単位と不飽和カルボン酸型の(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)アルキルエステルの少なくとも1つの疎水性単位を含むもの。好ましくは、これらのポリマーは、オレフィン性不飽和カルボン酸型親水性単位が次の式(XXIV)：

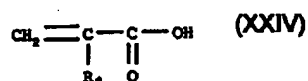
【化29】

を有する増粘ポリマーは、非イオン性、アニオン性又は両性のタイプである。

【0071】少なくとも1つの脂肪鎖を有しアニオン性のタイプである増粘ポリマーとしては、以下のものを挙げる事ができる：

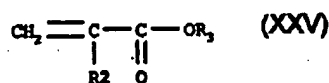
-(I)少なくとも1つの脂肪鎖アリルエーテル単位と少なくとも1つの親水性単位を含むもの、特に親水性単位がエチレン性不飽和のアニオン性モノマー、さらにはビニルカルボン酸、特にアクリル酸、メタクリル酸又はその混合物からなるもので、脂肪鎖アリルエーテル単位は、次の式(XXII)：

(XXII)



[上式中、R<sub>1</sub>はH又はCH<sub>3</sub>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示す、すなわち、アクリル酸、メタクリル酸又はエタクリル酸単位を示す]のモノマーに相当し、不飽和カルボン酸型の(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)アルキルエステルの疎水性単位が、次の式(XXV)：

【化30】



[上式中、R<sub>2</sub>はH又はCH<sub>3</sub>又はC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を示し(すなわち、アクリラート、メタクリラート又はエタクリラート単位を示し)、好ましくはH(アクリラート単位)又はCH<sub>3</sub>(メタクリラート単位)を表し、R<sub>3</sub>はC<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>、好ましくはC<sub>12</sub>-C<sub>22</sub>アルキル基を示す]のモノマーに相当するものから選択される。

【0075】本発明に係る不飽和カルボン酸の(C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>)アルキルエステル類は、例えば、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸デシル、アクリル酸イソデシル及びアクリル酸ドデシル、及び対応するメタクリラート、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル及びメタクリル酸ドデシルを含む。この種のアニオン性ポリマーは、例えば米国特許出願3915921号及び同4509949号に開示され調製されている。

【0076】特に使用することができる脂肪鎖アニオン性増粘ポリマーは：

(i) 本質的にアクリル酸、(ii) R<sub>2</sub>がH又はCH<sub>3</sub>を示し、R<sub>3</sub>が12~22の炭素原子を有するアルキル基を示す、上述した式(XXV)のエステル、(iii) 良く知られた共重合性の不飽和ポリエチレンモノマー、例えばフタル酸ジアリル、(メタ)アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジメタクリル酸(ポリ)エチレングリコール及びメチレンビスアクリルアミドの架橋剤、を含むモ

ノマー混合物から形成されたポリマーである。

【0077】特に使用されるこの種の脂肪鎖アニオン性増粘ポリマーは、95～60重量%のアクリル酸(親水性単位)、4～40重量%の $C_{10}-C_{30}$ アクリル酸アルキル(疎水性単位)、及び0～6重量%の架橋重合性モノマーからなるもの、又は98～96重量%のアクリル酸(親水性単位)、1～4重量%の $C_{10}-C_{30}$ アクリル酸アルキル(疎水性単位)、及び上述した0.1～0.6重量%の架橋重合性モノマーからなるものである。上記ポリマーとして、本発明において最も好適であるものは、グッドリッチ社(Goodrich)から商品名ベミュレン(Pemulen)TR1、ベミュレンTR2、カルボポール(Carboxopol)1382、より好ましくはベミュレンTR1、及びコーテックス(Coatex)SXなる名称でS. E. P. P. I. C社から販売されている製品である。

【0078】-(III)無水マレイン酸/ $C_{30}-C_{38}$ α-オレフィン/マレイン酸アルキルのターポリマー、例えばニューフェーズ・テクノロジー社(Newphase Technologies)からパフォーマ(Performa)V1608の名称で販売されている製品(無水マレイン酸/ $C_{30}-C_{38}$ α-オレフィン/マレイン酸イソプロピルのコポリマー)。

【0079】-(IV)

(a)約20重量%～70重量%のα, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸、(b)約20重量%～80重量%の(a)以外のα, β-モノエチレン性不飽和を有する非界面活性モノマー、(c)約0.5重量%～60重量%の、モノエチレン性不飽和を有するモノイソシアナートと一水酸基を有する界面活性剤との反応生成物である非イオン性モノウレタン、を含有するアクリル酸ターポリマー、例えば特許出願EP-A-0173109号に記載されているもの、特に実施例3に記載したターポリマー、すなわちメタクリル酸/アクリル酸メチル/ベヘニルジメチル-メタ-イソプロペニルベンジルイソシアナートのエトキシ化(40EO)ターポリマーの25%水性分散液。

【0080】-(V)α, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸、α, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸エステル、及びオキシアルキレン化脂肪アルコールといったモノマーを含有するコポリマー。好ましくは、これらの化合物は、モノマーとしてα, β-モノエチレン性不飽和を有するカルボン酸と $C_1-C_4$ アルコールとのエステルをさらに含有する。この種の化合物の例としては、メタクリル酸/アクリル酸エチル/メタクリル酸ステアリのオキシアルキレン化ターポリマーである、ローム&ハス社(Rohm & Haas)から販売されているアキュリン(Aculyn)22を挙げることができる。

【0081】本発明で使用される非イオン性の脂肪鎖増粘ポリマーは、好ましくは以下のものから選択される：

-(1) 少なくとも1つの脂肪鎖を含む基で変性された

セルロース類；挙げることのできる例としては：

— アルキル、アリールアルキル又はアルキルアリール基又はその混合物のような少なくとも1つの脂肪鎖を含む基で変性されたヒドロキシエチルセルロース類で、アルキル基が好ましくは $C_8-C_{22}$ であるもの、例えばアクアロン社(Aqualon)から販売されているナトロゾール(Natrosol)・プラス・グレード330CS( $C_{18}$ アルキル)、又はベロー・ノーベル社(Berol Nobel)から販売されている製品ベルモコル(Bermocoll)EHM100、

— アルキルフェニルポリアルキレングリコールエーテル基で変性されたもの、例えばアメルセル社(Amerchol)社のアメルセル(Amercell)ポリマーHM-1500なる製品(ノニルフェニルポリエチレングリコール(15)エーテル)、が含まれる。

【0082】-(2) 少なくとも1つの脂肪鎖を含む基で変性されたヒドロキシプロピルグアール類、例えばランベルチ社(Lamberti)社から市販されている製品エサフロア(Esaflor)HM22( $C_{22}$ アルキル鎖)、ローン・プーラン社(Rhone-Poulenc)から販売されている製品RE210-18( $C_{14}$ アルキル鎖)及びRE205-1( $C_{20}$ アルキル鎖)。

【0083】-(3) 脂肪鎖疎水性モノマーとビニルピロリドンのコポリマー；挙げることのできる例としては：

— I. S. P. 社から販売されている製品アンタロン(Antaron)V216又はガネックス(Ganex)V216(ビニルピロリドン/ヘキサデセンコポリマー)

— I. S. P. 社から販売されている製品アンタロンV220又はガネックスV220(ビニルピロリドン/エイコセンコポリマー)、が含まれる。

【0084】-(4)  $C_1-C_8$ アクリル酸又はメタクリル酸アルキルと少なくとも1つの脂肪鎖を含む両親媒性モノマーのコポリマー、例えばゴールドシュミット社(Goldschmidt)からアンティル(Antil)208なる名称で販売されているオキシエチレン化アクリル酸メチル/アクリル酸ステアリのコポリマー。

【0085】-(5) 親水性メタクリレート又はアクリレートと少なくとも1つの脂肪鎖を含む疎水性モノマーのコポリマー、例えばメタクリル酸ポリエチレングリコール/メタクリル酸ラウリルのコポリマー。

【0086】-(6) 脂肪族配列を単独で、及び/又は脂環式及び/又は芳香族配列であってよい疎水性ブロックとポリオキシエチレン化の性質を有する親水性ブロックの双方を、それらの鎖の中に有するポリウレタンポリエーテル。

【0087】-(7) 少なくとも1つの脂肪鎖を有するアミノ樹脂エーテル骨格を有するポリマー、例えばシュード・ケミー社(Sud-Chemie)から販売されているピュア・チキ(Pure Thix)化合物。

【0088】好ましくは、6～30の炭素原子を有し、親水性ブロックで離間した少なくとも2つの炭化水素ベースの親油性鎖を含むポリエーテルポリウレタンで、該炭化水素ベース鎖がペンダント鎖であってよいもの、又は該鎖が親水性ブロックの端部にあるもの。特に一又は複数のペンダント鎖を含むことができる。さらに、ポリマーは親水性ブロックの一端又は両端に、親水性ブロックがポリエチレン炭化水素ベース鎖であるトリブロックコポリマーを含んでいてもよい。ポリエーテルポリウレタンはマルチブロック、特にトリブロックの形態であってよい。疎水性ブロックは鎖の各端部(例えば：親水性中心ブロックを有するトリブロックのコポリマー)又は鎖の端部及び内部の双方に分布していてもよい(例えば：マルチブロックコポリマー)。これら同様のポリマーはグラフトポリマー又はスターバーストポリマーであってよい。

【0089】非イオン性脂肪鎖ポリエーテルポリウレタンは、親水性ブロックが50～1000のオキシエチレン基を有するポリオキシエチレン鎖であるトリブロックコポリマーであってよい。非イオン性ポリエーテルポリウレタンは親水性ブロック間にウレタン架橋を含み、ここから名称が生じている。さらに、非イオン性脂肪鎖ポリエーテルポリウレタンに含まれるものは、その親水性ブロックが他の化学結合を介して親油性ブロックに結合するものである。

【0090】本発明で使用可能な非イオン性脂肪鎖ポリエーテルポリウレタンの例としては、レオックス社(Rheox)から販売されている、ウレア官能基を有するレオラート(Rheolate) 205、又はレオラート208、204又は212、さらにローム&ハス社のアクリソール(Acrisol) RM184、アキュリン44又はアキュリン46 [アキュリン46は、マルトデキストリン(4%)と水(81%)のマトリックスに、15重量%の150又は180molのエチレンオキシドを含有するポリエチレングリコール、ステアリアルアルコール、及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)(SMDI)の重縮合物が入ったもの；アキュリン44は、プロピレングリコール(39%)と水(26%)の混合物に、35重量%の150又は180molのエチレンオキシドを含有するポリエチレングリコール、デシルアルコール、及びメチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアナート)(SMDI)の重縮合物が入ったものである]を使用することができる。また、アクゾ社(Akzo)からの、 $C_{18}$ アルキル鎖を含有する製品エルファコス(Elfacos) T212、及び $C_{12-14}$ アルキル鎖を含有する製品エルファコスT210を挙げることができる。

【0091】さらに、水中に20%の固体含有量で販売されており、ウレタン架橋と $C_{20}$ アルキル鎖を含有するローム&ハス社の製品DW1206Bも使用することができる。またさらに、これらのポリマーの溶液又は分

散液、特に水又は水性媒体へのものを使用することもできる。このようなポリマーとしては、レオックス社から販売されているレオラート255、レオラート278及びレオラート244を挙げることができる。ローム&ハス社から販売されている製品DW1206F及びDW1206Jも使用することができる。本発明で使用可能なポリエーテルポリウレタンは、特にG. Fonnum, J. Bakke及びFk. Hansen-Colloid Polym. Sci 271, 380.389(1993)に記載されているものである。

【0092】本発明で使用される両性タイプの脂肪鎖増粘ポリマーは、8～30の炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪鎖を含み、例えば、8～30の炭素原子を有する少なくとも1つの脂肪鎖を有するポリアスパラギン酸から誘導されるポリマーから選択することができ、例えば次のものである：

【0093】— 特許出願EP0767191において記載及び調製されるもので、その特許出願の内容は本発明の不可欠な部分を形成する。このようなポリマーは、既知の方法で、塩基性触媒、例えば脂肪族三級アミンの存在している又はしていない状態において溶剤中でポリスクシニミド(PSI)を脂肪鎖( $C_8-C_{24}$ )アミンと反応させ、続いてハロ有機酸と反応させて得られる生成物を両性化することによって調製される。PSIと反応させる $C_8-C_{24}$ 脂肪鎖アミンとしては、特にオクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、エイコシルデシルアミン、オクチニルアミン、デセニルアミン、ドデセニルアミン、テトラデセニルアミン、ヘキサデセニルアミン、オクタデセニルアミン及びエイコセニルアミン(eicosenylamine)を挙げることができる。このようなポリマーの例は、塩基性触媒としてのN,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミンの存在下で、PSIをn-ラウリルアミン又はn-ステアリアルアミンと反応させ、続いてモノクロロ酢酸カルシウムとの反応で得られる生成物を両性化することによって、調製されるものである。これらのポリマーは、前記特許出願EP-0767191の13～20頁(1-4行)での詳細及び28～34頁(1-4行)の実施例1～5により調製される。

【0094】— 特許出願EP0884344において記載及び調製されるもので、その特許出願の内容は本発明の不可欠な部分を形成する。このようなポリマーは、4～6時間の減圧下、120～140℃の温度において、溶剤中でアンモニアガスをモノマレイン酸 $C_8-C_{24}$ アルキル又はアルケニルと反応させることによって調製される。 $C_8-C_{24}$ アルキル又はアルケニル基は、特に次の直鎖状又は分枝した基：デシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、オレイルから選択することができる。このようなポリマーの例としては、前記特許出願の実施例1～6に記載され

る、アスパラギン酸単位とアスパラギン酸デシル単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とアスパラギン酸ドデシル単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とアスパラギン酸セチル単位を含むポリマー、アスパラギン酸単位とアスパラギン酸ステアシル単位を含むポリマー、及びアスパラギン酸単位とn-デシルアスパルトアミド単位を含むポリマーを含む。

【0095】— 特許出願EP-0959094において記載及び調製されるもので、その特許出願の内容は本発明の不可欠な部分を形成する。このようなポリマーは、溶剤中でアンモニアガスを疎水性のマレイン酸モノアミドと反応させ、ポリオキシアルキル化及び直鎖状又は分枝したC<sub>8</sub>—C<sub>30</sub>アルキル又はアルケニル鎖で修飾することによって、場合によってはマレイン酸モノエステルとの混合物として調製される。こうして調製されたポリマーの例は、前記特許出願の11頁、実施例2に記載されている。

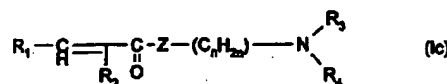
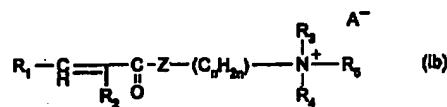
【0096】— 特許出願EP-0959090において記載及び調製されるもので、その特許出願の内容は本発明の不可欠な部分を形成する。このような高分子量の疎水性修飾したポリマーは、マレイン酸誘導体及びアンモニアガス及び二又は多官能性アルコール又はアミンから得られる。アスパラギン酸とアスパラギン酸デシル単位を含む、又はアスパラギン酸とアスパラギン酸セチル単位を含むコポリマーの例は、それぞれ前記特許出願の実施例3及び5で得られる。

【0097】— 又は特許出願EP-0959091において記載及び調製されるもので、その特許出願の内容は本発明の不可欠な部分を形成する。このような疎水性修飾したポリマーは、マレイン酸モノエステル又はモノアミド及びアンモニアガスから調製される。このようなポリマーの例は、前記特許出願の実施例1、2、3及び5で得られる。本発明によれば、好ましくは、8～30の炭素原子を含む少なくとも1つの脂肪鎖を有する両性ポリマーは、少なくとも1つの環状ではないカチオン性の単位を含むものから選択される。更に特に好ましいとされるものは、脂肪鎖を有するモノマーから調製され、それをモノマーの全モル数に対して1～20モル%、好ましくは1.5～15モル%、更により詳細には1.5～6モル%含むものである。

【0098】本発明に係る好適な脂肪鎖両性ポリマーは：

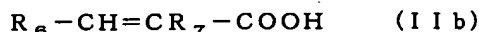
1) 式(I b)又は(I c)：

【化31】



[上式中、R<sub>1</sub>とR<sub>2</sub>は、同一でも異なっているもよく、水素原子又はメチル基を表し、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は、同一でも異なっているもよく、1～30の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、ZはNH基又は酸素原子を表し、nは2～5の整数であり、A<sup>-</sup>は有機又は無機酸から誘導されたアニオン、例えばメトスルファートアニオン又は塩化物もしくは臭化物のようなハロゲン化物である]の少なくとも1つのモノマー；

2) 式(I I b)：



[上式中、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>は、同一でも異なっているもよく、水素原子又はメチル基を表す]の少なくとも1つのモノマー；及び

3) 式(I I I a)：



[上式中、R<sub>6</sub>とR<sub>7</sub>は、同一でも異なっているもよく、水素原子又はメチル基を表し、Xは酸素又は窒素原子を示し、R<sub>8</sub>は1から30の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状アルキル基を示す]の少なくとも1つのモノマー；を有するか、又はこれらを共重合させることにより調製され、ここで式(I b)、(I c)又は(I I I a)のモノマーの少なくとも1つは少なくとも1つの脂肪鎖を有している。

【0099】式(I b)及び(I c)のモノマーは好ましくは、

- ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、
- ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、
- ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、からなる群から選択され、これらのモノマーは場合によっては例えばハロゲン化C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>アルキル又は硫酸C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>ジアルキルで第4級化されてもよい。より特定的には、式(I b)のモノマーは、アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及びメタクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリドから選択される。

【0100】式(I I b)のモノマーは好ましくはアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸及び2-メチルクロトン酸からなる群から選択される。より特定的には、式(I I b)のモノマーはアクリル酸である。式(I I I a)

のモノマーは好ましくはアクリル酸又はメタクリル酸  $C_{12}-C_{22}$ 、より特定のには  $C_{16}-C_{18}$  アルキルからなる群から選択される。本発明の脂肪鎖両性ポリマーを構成するモノマーは好ましくは既に中和及び／又は第4級化されている。カチオン電荷／アニオン電荷の数の比は好ましくは約1に等しい。本発明に係る脂肪鎖両性ポリマーは、好ましくは、1モル%から10モル%、より好ましくは1.5モル%から6モル%の脂肪鎖含有モノマー（式(I b)、(I c)又は(I I I a)のモノマー）を含む。

【0101】本発明の脂肪鎖両性ポリマーの重量平均分子量は500から50000000、好ましくは10000から50000000の範囲でありうる。本発明に係る脂肪鎖両性ポリマーはまた他のモノマー、例えば非イオン性モノマー、特にアクリル酸又はメタクリル酸  $C_{12}-C_{22}$  アルキルを含んでもよい。本発明に係る脂肪鎖両性ポリマーは、例えば国際公開第98/44012号に記載され調製されている。本発明に係る脂肪鎖両性ポリマーとして、好適なものはアクリル酸／(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド／メタクリル酸ステアリのターポリマーである。

【0102】本発明に係る酸化染色組成物において、非イオン性タイプの脂肪鎖増粘ポリマーを使用することが好ましい。増粘ポリマーは、好ましくは、染色組成物の全重量に対して約0.01重量%～約10重量%の範囲の量で使用される。より好ましくは、この量は約0.1重量%～約5重量%の範囲である。

【0103】染色に適した組成物の媒体は、好ましくは水で構成される水性の媒体であり、有利には化粧品分野で許容可能な本発明のポリオール以外の有機溶剤、より詳細には他のポリオール、例えばプロピレングリコール、アルコール類、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコール及びフェニルエチルアルコール、又はグリコールエーテル類、例えばエチレングリコールモノメチル、モノエチル又はモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、更に、ジエチレングリコールアルキルエーテル、例えばジエチレングリコールモノエチルエーテル又はモノブチルエーテルを、組成物の全重量に対して約0.5重量%～20重量%、好ましくは約2重量%～10重量%の間の濃度で含有する。

【0104】本発明に係る組成物には、EDTA及びエチドロン酸のような金属イオン封鎖剤、UV遮蔽剤、ロウ類、揮発性又は非揮発性で環状又は直鎖状又は分枝状の有機変性し(特にアミノ基による)可能なシリコン類、防腐剤、セラミド、疑似セラミド、植物油、鉱物油又は合成油、ビタミン又はプロビタミン、例えばパンテノール、乳白剤など、以前から直接染色において知られているその他の添加剤を有効量、さらに含めることができる。前記組成物に、還元剤又は酸化防止剤をさらに含

めることもできる。これらは、特に亜硫酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオ乳酸、重亜硫酸ナトリウム、デヒドロアスコルビン酸、ヒドロキノン、2-メチルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン及びホモゲンチジン酸の中から選択することができ、この場合、それらは、一般的に組成物の全重量に対して約0.05～3重量%の範囲の量で存在する。

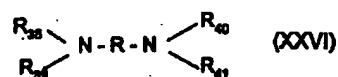
【0105】本発明の組成物は、一又は複数の脂肪アルコールをさらに含有していてもよく、これらの脂肪アルコールは純粋な形態又は混合物の形態で導入される。このようなものとしては、特にラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール又はオレイルアルコール、又はそれらの混合物を挙げることができる。これらの更なる脂肪アルコール類は、組成物の全重量に対して約0.001～20重量%である。言うまでもなく、当業者は、本発明の使用準備の整った組成物に本質的に関係する有利な特性が、考慮される添加によって実質的に悪影響を受けないよう、上述した任意の付加的な化合物を留意して選択するであろう。

【0106】酸化組成物(B)において、酸化剤は、好ましくは過酸化水素、過酸化尿素、アルカリ金属の臭素酸塩又はフェリシアン化物、及び過ホウ素酸塩及び過硫酸塩などの過酸塩から選択される。過酸化水素の使用が特に好ましい。この酸化剤は、有利には過酸化水素水溶液からなり、その力価は、特に約1～40容量の範囲、好ましくは約5～40容量の範囲である。更に使用できる酸化剤は、適切な場合にはそれぞれの供与体又は補因子の存在下で、ラッカーゼ、ペルオキシダーゼ及び二電子オキシドレダクターゼ(例えば、ウリカーゼ)等の、一又は複数の酸化還元酵素である。

【0107】ケラチン繊維に適用される染色組成物(A)又は使用準備が整った組成物[染色用組成物(A)と酸化組成物(B)を混合して得られる組成物]のpHは、一般に4～12である。好ましくは6～11であり、ケラチン繊維の染色における従来技術でよく知られている酸性化又は塩基性化剤の使用で所望される値に調節することができる。

【0108】塩基性化剤としては、例えば、アンモニア水、アルカリ金属の炭酸塩類、アルカノールアミン類、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンとその誘導体、オキシエチレン化及び／又はオキシプロピル化されたヒドロキシアルキルアミン及びエチレンジアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び次の式(XXVI)：

【化32】



[上式中、Rは、 $C_1-C_4$  アルキル基又はヒドロキシル基で置換されていてもよいプロピレン残基であり；R

$R_{38}$ 、 $R_{39}$ 、 $R_{40}$ 及び $R_{41}$ は同一でも異なってもよく、水素原子、 $C_1-C_4$ アルキル基又は $C_1-C_4$ ヒドロキシアルキル基を表す]の化合物を挙げることができる。

【0109】酸性化剤は、従来からの例えば、無機酸又は有機酸、例えば塩酸、オルトリン酸、カルボン酸類、例えば酒石酸、クエン酸又は乳酸、又はスルホン酸類である。本発明の染色方法は、好ましくは上述した組成物(A)及び(B)から使用時に即座に調製される使用準

#### 実施例1

次の組成物を調製した：

染色組成物：

(グラムであらわしたもの)

オレイルアルコール	6
オレイン酸	3
2モルのグリセロールで	
ポリグリセロール化したオレイルアルコール	6
6モルのグリセロールで	
ポリグリセロール化したオレイルアルコール	6
ジエチルアミノプロピルラウリルアミノコハク酸塩、	
ナトリウム塩	3
2モルのエチレンオキシドで	
オキシエチレン化したオレイルアミン	7
2モルのエチレンオキシドを含有するアルキル	
-エーテルカルボン酸モノエタノールアミド	10
酢酸アンモニウム	0.8
ヘキシレングリコール	20
還元剤、酸化防止剤	0.915
金属イオン封鎖剤	1
1,3-ジヒドロキシベンゼン (レゾルシノール)	0.085
パラ-フェニレンジアミン	0.27
5-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ	
-2-メチルフェノール	0.16
2-メチル-5-アミノフェノール	1.12
パラ-アミノフェノール	0.2
6-ヒドロキシインドール	0.045
香料	少量
アンモニア水 (20.5%のアンモニアを含有)	10.2

脱塩水

100になる量

染色用組成物を、プラスチックボール中で、20容積の力価を有する過酸化水素水溶液の酸化組成物と、染色用組成物1に対し酸化組成物1の割合で、使用時に2分間で混合した。得られた混合物を、白髪が90%である毛髪の束に適用し、30分間放置した。ついで毛髪の束を

#### 実施例2

次の組成物を調製した：

染色組成物：

(グラムであらわしたもの)

オレイルアルコール	4
オレイン酸	5

備が整った組成物を、湿った又は乾燥したケラチン繊維に適用し、組成物を放置して好ましくは約1~60分、より好ましくは約10~45分の範囲のさらし時間作用させ、繊維をすすぎ、次いで場合によってはシャンプーで洗浄し、再度すすいで乾燥させることからなる。

【0110】次に本発明を例証する実施例を付与するが、本発明を何ら制限するものではない。

#### 【実施例】

水ですすぎ、シャンプーで洗浄し、再度水ですすぎで乾燥させ、もつれをほぐした。パーマネントウェーブにより増感した毛髪で、特に強いダークレッドブロードの色調に染色された。

【0111】

2モルのグリセロールで	
ポリグリセロール化したオレイルアルコール	4
4モルのグリセロールで	
ポリグリセロール化したラウリルアルコール	3. 6
4モルのエチレンオキシドで	
オキシエチレン化した菜種の酸アミド	7. 9 9
2モルのエチレンオキシドで	
オキシエチレン化したオレイルアミン	4
3モルのエチレンオキシドで	
オキシエチレン化したデシルアルコール	2. 7
エチルアルコール	7. 4 5
3-メチル-1, 5-ペンタンジオール	1 5
還元剤、酸化防止剤	0. 6 3
金属イオン封鎖剤	1
1, 3-ジヒドロキシベンゼン (レゾルシノール)	0. 4 9
パラフェニレンジアミン	0. 5 0
1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン	0. 1 7
3-メチル-1-フェニル-5-ピラズロン	0. 1 5
2, 4-ジアミノ-1-(β-ヒドロキシエチルオキシ)- -ベンゼン二塩酸塩	0. 0 4 9
純粋なモノエタノールアミン	2
香料	少量
アンモニア水 (20. 5%のアンモニアを含む)	1 0
脱塩水	100になる量

染色用組成物を、プラスチックボール中で、20容積の力価を有する過酸化水素水溶液の酸化組成物と、染色用組成物1に対し酸化組成物1の割合で、使用時に2分間で混合した。得られた混合物を、白髪が90%である毛髪の束に適用し、30分間放置した。ついで毛髪の束を

水ですすぎ、シャンプーで洗浄し、再度水ですすいで乾燥させ、もつれをほぐした。ライトチェストナッツの色調が得られた。

【0112】

### 実施例3

次の組成物を調製した：

染色組成物：

(グラムであらわしたもの)

オレイン酸	3
4モルのグリセロールで	
ポリグリセロール化したオレイルアルコール	5. 4 6
1. 5モルのグリセロールで	
ポリグリセロール化したラウリルアルコール	5
2モルのエチレンオキシドでオキシエチレン化した アルキル(70/30 C13/C15-50%直鎖)エーテル	
カルボン酸モノエタノールアミド	5
5モルのエチレンオキシドで	
オキシエチレン化したデシルアルコール	5. 4
エチルアルコール	6. 5 2
2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)	1 2
還元剤、酸化防止剤	0. 7 7 4
金属イオン封鎖剤	1. 2
6-ヒドロキシベンゾモルフォリン	3. 0 1 8
パラフェニレンジアミン	2. 3 9



1, 3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン	0. 1 6 5
3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン	0. 1 5
2, 4-ジアミノ-1-( $\beta$ -ヒドロキシエチルオキシ)- ベンゼン二塩酸塩	0. 1 9 6
純粋なモノエタノールアミン	2
香料	少量
アンモニア水 (20. 5%のアンモニアを含む)	1 2
脱塩水	100になる量

染色用組成物を、プラスチックボール中で、20容積の力価を有する過酸化水素水溶液の酸化組成物と、染色用組成物1に対し酸化組成物1の割合で、使用時に2分間で混合した。得られた混合物を、白髪が90%である毛

髪の実に適用し、30分間放置した。ついで毛髪の実を水ですすぎ、シャンプーで洗浄し、再度水ですすいで乾燥させ、もつれをほぐした。黒の色調が得られた。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C083 AB082 AC082 AC102 AC111  
AC112 AC171 AC172 AC182  
AC252 AC272 AC472 AC532  
AC542 AC551 AC552 AC582  
AC642 AC852 BB34 BB35  
BB41 BB45 BB47 CC36 EE26